B

JUSTUS LIEBIGS

ANNALEN DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

HEINRICH WIELAND

ADOLF WINDAUS · RICHARD KUHN

BAND 567

MIT 26 FIGUREN IM TEXT

1950

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Gliwice
P. 105/50/II

P. 312/59

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten. Copyright 1950 by Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr.
Printed in Germany. Druck: A. Bagel, Graph. Großbetrieb, Düsseldorf.

Inhalt des 567. Bandes

K. Ziegler und H. Wilms, Über vielgliedrige Ringsysteme XIII: Ungesättigte Kohlenstoff-8-Ringe (Mit 9 Figuren im Text) 1

K. Ziegler, E. Eimers, W. Hechelhammer und H. Wilms, Zur Kenntnis des Butadiens und seiner Polymerisation (Mit 4 Figuren im Text) 43

H. Wilms, Über die Spaltung von Ozoniden mit Peressigsäure 96

K. Ziegler, W. Hechelhammer, H.-D. Wagner und H. Wilms, Über Nebenreaktionen der Ozonspaltung (Mit 2 Figuren im Text) 99

E. Eimers, Einige Anwendungen der Benzopersäure-Methode zur Unterscheidung end- und mittelständiger Doppelbindungen (Mit 4 Figuren im Text) 116

K. Ziegler und W. Deparade, Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs XXII: Tetraalphyl-diphenyläthane (Mit 1 Figur im Text) . . . 123

K. Ziegler, W. Deparade und W. Meye, Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs XXIII: Der Zerfall des Azo-isobuttersäurenitrils und verwandter Substanzen 141

K. Ziegler, W. Deparade und Helga Kühlhorn, Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs XXIV: Einige Versuche über Polymerisations-Erregung durch Radikale (Mit 4 Figuren im Text) 151

K. Ziegler und H.-G. Gellert, Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen XVI: Die thermische Beständigkeit von Lithiumalkylen 179

K. Ziegler und H.-G. Gellert, XVII. Reaktionen zwischen Lithiumalkylen und Äthern (Mit 1 Figur im Text) 185

K. Ziegler und H.-G. Gellert, XVIII. Addition von Lithium-alkylen an Äthylen (Mit 1 Figur im Text) 195

K. Ziegler, W. Flaig und G. Velling, Synthetische Versuche in der Gruppe des Cantharidins 204

J. Goubeau, Die Ramanspektren von ungesättigten Achter-Ringen . . 214

Alphabetisches Autorenregister

Deparade, W., siehe K. Ziegler.

Deparade, W., siehe K. Ziegler und Helga Kühlhorn.

Deparade, W., siehe K. Ziegler und W. Meye

Eimers, E., 116.

Eimers, E., siehe K. Ziegler, W. Hechelhammer und H. Wilms.

Flaig, W., siehe K. Ziegler und G. Velling.

Gellert, H.-G., siehe K. Ziegler.

Goubeau, J., 214.

Hechelhammer, W., siehe K. Ziegler, E. Eimers und H. Wilms.

Hechelhammer, W., siehe K. Ziegler, H.-D. Wagner und H. Wilms.

Kühlhorn, Helga, siehe K. Ziegler und W. Deparade.

Meye, W., siehe K. Ziegler und W. Deparade.

Velling, G., siehe K. Ziegler und W. Flaig.

Wagner, H.-D., siehe K. Ziegler, W. Hechelhammer und H. Wilms.

Wilms, H., 96.

Wilms, H., siehe K. Ziegler.

Wilms, H., siehe K. Ziegler, E. Eimers und W. Hechelhammer.

Wilms, H., siehe K. Ziegler, W. Hechelhammer und H.-D. Wagner.

Ziegler, K. und W. Deparade, 123.

Ziegler, K., W. Deparade und Helga Kühlhorn, 151.

Ziegler, K., W. Deparade und W. Meye, 141.

Ziegler, K., E. Eimers, W. Hechelhammer und H. Wilms, 43.

Ziegler, K., W. Flaig und G. Velling, 204.

Ziegler, K. und H.-G. Gellert, 179.

Ziegler, K. und H.-G. Gellert, 185.

Ziegler, K. und H.-G. Gellert, 195.

Ziegler, K., W. Hechelhammer, H.-D. Wagner und H. Wilms, 99.

Ziegler, K. und H. Wilms, 1.

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

567. Band

(Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr)

(Eingelaufen am 28. Oktober 1949)

Über vielgliedrige Ringsysteme XIII:

Ungesättigte Kohlenwasserstoff-8-Ringe

Von *K. Ziegler* und *H. Wilms*

(Mit 9 Figuren im Text)*)

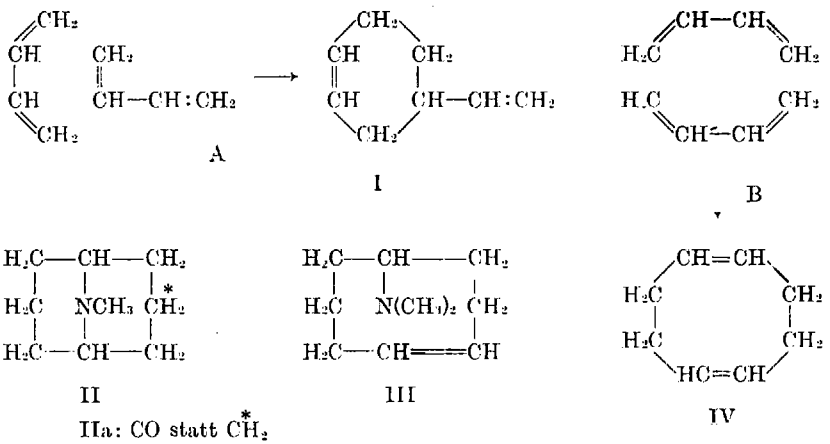
Unsere Kenntnis der Chemie der 8gliedrigen isocyclischen Ringsysteme ist in jüngster Zeit durch die überraschende Synthese des Cyclooctatetraëns aus Acetylen durch W. Reppe[1]) und seine Mitarbeiter in einem noch vor kurzem kaum für möglich gehaltenen Ausmaß erweitert worden. Das Cyclooctatetraën, von Willstätter und Waser[2]) 1911 im Zuge des Abbaus des Alkaloids Pseudopelletierin (IIa) entdeckt, hat wegen seines hohen theoretischen Interesses und später dann nach Reppes bahnbrechenden Versuchen, wegen seiner vielfältigen und merkwürdigen Umwandlungsmöglichkeiten, die Aufmerksamkeit der Fachwelt in einem solchen Ausmaß auf sich gezogen, daß man einer zweiten von Willstätter und Veraguth[3]) in dem Zusammenhang aufgefundenen Substanz von sehr sonderbaren Eigenschaften keine weitere Beachtung schenkte. Wir meinen das Cyclooctadien-(1,5) (IV), das aus N-Methylgranatanin (II), einem Reduktionsprodukt des Ketons Pseudopelletierin (IIa), über das sog. *des*-Dimethylgranatanin (1-Dimethylamino-cycloocten-(4) (III)) hinweg durch eine zweimalige erschöpfende Methylierung entsteht.

*) Die Figuren in dieser und den 12 folgenden Arbeiten, auch die Abbildungen der Modelle, wurden von Herrn F. Kienert, Laborant am K.W.I. für Kohlenforschung, gezeichnet.

[1]) A. 560, 1ff. (1948).

[2]) B. 44, 3423 (1911). — Fortsetzung: Willstätter und Heidelberger, B. 46, 517 (1913).

[3]) B. 38, 1975 (1905); B. 40, 957 (1907).



Dieses Cyclooctadien wird als außerordentlich labil beschrieben. Es polymerisiert sich z. B. beim Erwärmen auf 135—150° explosionsartig und verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Tage in ein kristallisiertes Dimeres. Für einen Kohlenwasserstoff der Formel IV ist eine solche Eigenschaft ganz ungewöhnlich. Deshalb haben die Entdecker der Substanz auch zunächst eine 1,3-Stellung der 2 Doppelbindungen angenommen: Für konjugierte Diolefine waren damals ja genügend Beispiele leichter Polymerisierbarkeit bekannt. Daß die 2 Doppelbindungen aber doch in 1,5-Stellung stehen müssen, hat später Harries[4]) durch Ozon-Spaltung gezeigt, die Succinaldehyd und Bernsteinsäure als einzig faßbare Produkte lieferte. In Anbetracht des damaligen Standes der experimentellen Technik scheinen allerdings heute Zweifel berechtigt, ob dem Kohlenwasserstoff nicht doch noch andere Cyclooctadiene beigemischt waren. Auf einen gewissen Gehalt von etwa 20% eines nur einfach ungesättigten Bicyclooctens haben schon Willstätter und Veraguth sowie Harries hingewiesen.

Zu einem Cyclooctadien-(1,5) kann man nun — zunächst auf dem Papier — auch auf einem ganz anderen Wege gelangen, nämlich durch eine doppelte gegenseitige 1,4-Anlagerung zweier Butadiene gemäß Schema B. Von der Möglichkeit der Existenz dieses Reaktionstyps war der eine von uns seit Jahren überzeugt. Der Nachweis ist durch den Umstand erschwert, daß die schon lange bekannte Dimerisation des Butadiens — sie spielt sich ab beim Erhitzen von Butadien in Gegenwart von Inhibitoren der Ketten-Polymerisation (z. B. Hydrochinon) — vorzüglich nach dem Schema A der Diensynthese erfolgt. Bei der Konkurrenz der Bildung eines 6- und eines 8-Rings ist natürlich der 6-Ring stark

[4]) B. **41**, 671 (1908).

bevorzugt. Das lange bekannte Dimere des Butadiens ist dementsprechend das 1-Vinylcyclohexen-(3)[5]). (I)

Nun hat der eine von uns bereits 1934 die Vermutung ausgesprochen[6]), daß die Bildung von carbocyclischen Ringen mit einer der 10 nahen Gliederzahl bei höherer Temperatur begünstigt sein könne. In die gleiche Richtung schienen für den Fall der Dimerisation des Butadiens auch Erfahrungen zu weisen, die Ziegler, Grimm und Willer[7]) im Zuge der Untersuchung der Polymerisation des Butadiens mit Alkalialkylen hatten machen können. Diese zuletzt genannten Erfahrungen gelten zwar, wie inzwischen festgestellt worden ist, nur für den erwähnten besonderen Fall (s. die nachfolgende Arbeit) und lassen sich auf andere Formen der Butadienpolymerisation nicht übertragen. Gleichwohl haben beide Überlegungen — von denen ja nur eine für den gewünschten Effekt zutreffend zu sein brauchte und von denen die erste auch tatsächlich stimmt — uns veranlaßt, die Dimerisation des Butadiens bei verschiedenen Temperaturen näher zu studieren.

Die Untersuchung ist durch äußere Umstände mehrere Jahre aufgehalten worden, und inzwischen ist der Nachweis der 8-Ring-Bildung aus einem Butadien von anderer Seite vorweggenommen worden. Das schon 1931 von Carothers[8]) entdeckte 2. dimere Chloropren haben Brown, Rose und Simonsen[9]) als ein Dichlorcyclooctadien-(1,5) erkannt. Die Existenz des vermuteten Reaktionstyps war damit nachgewiesen. Auffällig war allerdings der hohe Anteil des 8-Rings an dem Gemisch der dimeren Chloroprene (~ 42%). Hierauf werden wir weiter unten zurückkommen. Auch für die Existenz eines zweiten dimeren Butadiens fanden wir in der Literatur einen Anhaltspunkt: Lebedew und Sergjenko[10]) haben ein solches in sehr geringer Menge im gewöhnlichen Vinylcyclohexen nachgewiesen, es aber als ein gleichfalls hexacyclisches Isomeres dieses Kohlenwasserstoffs mit anderer Lage der Doppelbindungen gedeutet. Seine Eigenschaften — es siedet 10—15° höher als Vinylcyclohexen — paßten auch gut auf das von uns gesuchte Cyclooctadien-(1,5), und tatsächlich ist die Substanz der russischen Autoren unzweifelhaft dieser doppelt ungesättigte 8-Ring gewesen, den wir in der Folgezeit in Mengen von mehreren 100 gr. in die Hände bekommen haben.

Wir stellten nun folgendes fest: Erhitzt man Butadien in Gegenwart von Hydrochinon im Autoklaven auf bzw. 120°, 150°, 200°, 270°, so bilden sich in jedem Fall reichliche Mengen der Dimeren und diese Dimeren enthalten bzw. 2,2; 3,9; 7,4 und 10,6% eines um 22° höher als

[5]) Lit. s. Beilstein IV. Aufl. (5), 63.
[6]) B. 67 (A), 148 (1934).
[7]) A. 542, 90 (1939).
[8]) Am. Soc. 53, 4211 (1931); 55, 791 (1933).
[9]) Chem. Soc. 1944, 10.
[10]) C. 1936, II, 59.

reines Vinylcyclohexen siedenden Isomeren, dessen Abtrennung und praktisch quantitative Bestimmung bei guter Destillationstechnik keine Schwierigkeiten macht. Der erwartete starke Einfluß der Temperatur auf die Art der Dimerisation des Butadiens ist also da. Die Dimerisation verläuft bei 120° innerhalb von 100 Std. zu 93% und praktisch ausschließlich zu destillierbaren Dimeren, bei 150° werden etwa 55% Dimere in 10 Stunden neben etwas höher molekularen Produkten gebildet, bei 200° 79% Dimere in 2 Stunden gleichfalls neben etwas Rückstand. Soweit kann man die Versuche mit vorher fertig beschickten Autoklaven bei nachträglichem Aufheizen ausführen. Bei über 200° verläuft die Dimerisation so schnell, daß man das Butadien in den vorerhitzten Autoklaven hineindrücken muß, da man sonst keine Gewähr hat, daß sich alles bei der gewünschten Temperatur dimerisiert. Die Menge des undestillierbaren Rückstandes steigt trotz Gegenwart von reichlich Hydrochinon auf 30—40%, doch kann man an den Versuchsbedingungen unzweifelhaft noch mancherlei variieren, um bessere Ergebnisse zu erhalten.

Versuche, Butadien in Gasform unter Durchleiten durch ein auf 460° erhitztes Rohr bei noch höherer Temperatur zu dimerisieren, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Es tritt zwar weitgehende Kondensation ein, aber es finden auch Krackprozesse statt, und in den Reaktionsprodukten kann man das hochsiedende Isomere nur gerade eben noch nachweisen.

Die neu entdeckte (bzw. von Lebedew und Sergjenko schon vorentdeckte) Substanz ist tatsächlich Cyclooctadien-(1,5). Sie läßt sich — stufenweise — zu Cycloocten und Cyclooctan hydrieren und gibt beim oxydativen Abbau annähernd 90% Bernsteinsäure. Wir ozonisierten zu dem Zweck das Produkt nach einer von dem zweiten von uns aufgefundenen Methode unter Nachoxydation mit Acetpersäure[11]). Der Verlust ist nachweislich auf die Flüchtigkeit des Cyclooctadiens mit dem überschüssigen Sauerstoff während der Ozonisation, weiter auf Überoxydation zurückzuführen, die zu etwas Malonsäure bzw. Oxalsäure führen müßte, nach denen wir nicht gesucht haben. Dagegen haben wir sehr viel Sorgfalt auf die Prüfung der Frage verwandt, ob neben Bernsteinsäure noch höhere Säuren — Glutarsäure, Adipinsäure — entstehen. Wenn nämlich bei der hohen Dimerisationstemperatur — unser Ausgangsmaterial für eine genauere Untersuchung der neuen Substanz wurde natürlich bei der höchsten noch gut brauchbaren Temperatur von 270—300° gewonnen — die Doppelbindungen sich verlagern sollten, so müßten die etwa gebildeten Isomeren, das 1,4- und 1,3-Cyclooctadien, beim Abbau die beiden genannten höheren Säuren liefern.

Wir haben zu dieser Prüfung unsere Rohbernsteinsäure mit Diazomethan verestert, den Ester mit reinstem Korksäure-dimethylester

[11]) A 567, 96 (1950).

(als „Schiebeflüssigkeit") versetzt und an einer analytischen 1-mtr.-Drehbandkolonne[12]) i. V. destilliert. Das letzte Stück der Destillierkurve, den Übergang vom Bernsteinsäure- zum Korksäure-dimethylester, zeigt Kurve I der Fig. 1. Alsdann versetzten wir die gleiche Menge reinsten Bernsteinsäureesters mit je 1% Glutar- und Adipinsäureester und außerdem wieder mit Korksäureester. Die Destillierkurve (II, Fig. 1) zeigt jetzt einen viel weniger steilen Übergang, zudem geben sich die 2 zusätzlichen Ester durch deutliche Abflachungen zu erkennen.

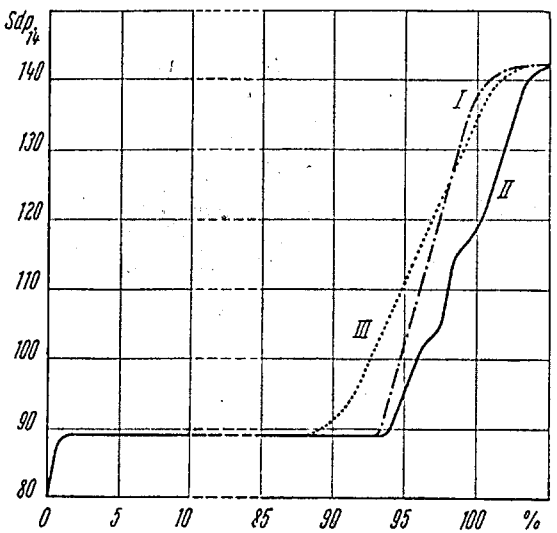


Fig. 1. I und III Siedekurven der Ester von der Ozonspaltung des stabilen und labilen Cyclooctadiens-(1,5)
II Testmischung aus Bernsteinsäureester + je 1% Glutar- und Adipinsäureester

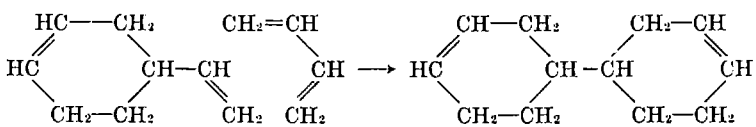
Man kann hiernach sagen, daß unser Cyclooctadien weitgehend reines 1,5-Derivat ist. Isomere mit anderer Lage der Doppelbindung sind, wenn überhaupt, sicher zu weniger als 1% darin enthalten.

Das neue Cyclooctadien ist von dem Willstätter-Veraguthschen labilen Produkt grundverschieden. Es neigt nicht im geringsten zur Poly-

[12]) Die Methode der analytischen Feindestillation ist in meinem Arbeitskreis bereits während meiner Tätigkeit an den chemischen Instituten der Universitäten Heidelberg und Halle (erstmals 1935) angewandt worden (vgl. [8]) S. 113f.). Die damals benutzte Kolonnenform ist später zugunsten der von Lesesne und Lochte (Ind. Engng. Chem. [Anal. Ed.] 10, 450 [1938]) erstmals vorgeschlagenen und später von H. Koch und Mitarbeitern in K.W.I. für Kohlenforschung verbesserten und weiter entwickelten Drehbandkolonne aufgegeben worden (vgl. Chem. Fabrik 14, 387 [1941]; neueste Ausführungsform: Chimia 2, 133, 137 [1948]). Diese Kolonne gestattet ein wesentlich bequemeres und störungsfreieres Arbeiten als die alte Anordnung. *K. Ziegler.*

merisation, was auch schon daraus hervorgeht, daß es sich ja unter Bedingungen bildet, unter denen sich das labile Isomere sehr lebhaft polymerisieren würde. Es sind deutliche Anzeichen dafür vorhanden, daß sich das labile Cyclooctadien auch nicht etwa primär bei der Dimerisation des Butadiens neben dem stabilen bildet und dann in die undestillierbaren Polymeren eingeht, darauf werden wir in einer späteren Arbeit zurückkommen. Das stabile Cyclooctadien hat genau die Eigenschaften, die man von einem Kohlenwasserstoff seiner Konstitution mit 2 isolierten Doppelbindungen erwarten sollte.

Im Zusammenhang mit der Dimerisation des Butadiens hat uns die Frage interessiert, wie ihr Verlauf von der Art der Substitution des Butadiens beeinflußt werden kann. Wie schon erwähnt, enthält das dimere Chloropren wesentlich mehr des Cyclooctanderivats als dimeres Butadien, obwohl es sich bei viel niedrigerer Temperatur (nämlich sicher unter100°) gebildet hatte. Wir hielten es für möglich, daß das von Brown, Rose und Simonsen festgestellte Mengenverhältnis der 2 Isomeren von 58 : 42 gar nicht den wirklichen Bildungsgeschwindigkeiten von 6- und 8-Ring entsprach: Chloropren ist eine sehr reaktionsfähige Substanz. Butadien kann sich bei hoher Temperatur nach Versuchen von Alder und Rickert[13]) an Vinylcyclohexen unter Bildung eines partiell hydrierten Biphenyls anlagern:



Wenn Chloropren bei tiefer Temperatur vielleicht die gleiche Reaktion mit seinem 6-Ring-Dimeren gäbe, so bestünde die Möglichkeit, daß dieses Dimere weitgehend unter Anreicherung des 8-Rings wieder verschwände. Carothers hat seine Dimeren als Nebenprodukte von der Darstellung des Chloroprenkautschuks isoliert, aus einer ähnlichen Quelle stammte auch das Material von Brown, Rose und Simonsen, damit entfiel zunächst jede Möglichkeit der Nachprüfung dieser Überlegung aus der Literatur heraus. Wir beabsichtigten daher, auch die Dimerisation des Chloroprens direkt zu studieren, wurden aber dieser Aufgabe dann durch eine neueste Arbeit von Cope und Bailey[14]) enthoben. Nach den klaren Ergebnissen dieser Autoren tritt die von uns diskutierte Komplikation nicht auf, das festgestellte Mengenverhältnis ist offenbar das wirklich ursprüngliche. Das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten 6-Ring : 8-Ring hängt hiernach von der Art der Substitution des Butadiens ab. Chlor in 2-Stellung steigert die 8-Ring-Bildung in einem sehr starken Ausmaß. Bei 80°, der Bildungstemperatur des dimeren Chloroprens, dürfte Butadien etwa 1—1,5% Cyclooctadien und 98,5—99% Vinylcyclohexen liefern, Chloropren dagegen gibt 42 und 58%. Das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten der 2-Ringsysteme ist im ersten Fall etwa 100 : 1 bis 70 : 1, im zweiten etwa 1,5 : 1, d. h. die relative Bildungsgeschwindigkeit des 8-Rings ist beim Chloropren rund 50-70mal größer als beim Butadien.

Bei 2maliger Substitution durch Chlor steigert sich der Effekt offenbar. Das Dimere des 2,3-Dichlorbutadiens scheint nach Erfahrungen von R. E. Foster

[13]) B. 71, 373 (1938).
[14]) Am. Soc. 70, 2305 ff. (1948).

und R. S. Schreiber[15]) fast ausschließlich Tetrachlorcyclooctadien zu sein. Die Umwandlung des sehr empfindlichen Dichlorbutadiens in sein Dimeres gelingt allerdings nur schlecht.

Die gleichen Autoren sowie die oben schon genannten Cope und Bailey haben übrigens auch unser stabiles Cyclooctadien-(1,5) in kleiner Menge und offenbar noch nicht ganz reiner Form aus Dichlorcyclooctadien mit Natrium in flüssigem Ammoniak hergestellt. Wir hatten bereits früher über die Herstellung der Substanz kurz berichtet.[16])

Die Begünstigung der 8-Ring-Bildung beschränkt sich nach den bisherigen Erfahrungen auf die besondere Wirkung des Chlors (oder wohl überhaupt der Halogene). Methyl an gleicher Stelle hat eher den umgekehrten Effekt: Wir dimerisierten 2,3-Dimethylbutadien bei 200° und erhielten bei der Feinfraktionierung des in 50proc. Ausbeute gebildeten Dimeren etwa 5% einer 5° höher als die Hauptmenge siedenden Fraktion von deutlich anderen Eigenschaften. Um festzustellen, ob in diesem Produkt schon reines 1,2,5,6-Tetramethyl-cyclooctadien-(1,5) vorgelegen hat, waren die kleinen erhaltenen Mengen von wenigen ccm zu gering. Bei der Ozonisation entstand jedenfalls gut nachweisbar, wenn auch keinesfalls sofort völlig rein, Acetonylaceton, das sich nur aus diesem 8-Ring-Dimeren bilden kann. Der Versuch zeigte jedenfalls klar, daß Dimethylbutadien unter vergleichbaren Bedingungen eher weniger 8-Ringe gibt als Butadien selbst.

Das labile Cyclooctadien-(1,5)

Die Entdeckung des neuen völlig stabilen Cyclooctadiens-(1,5) ließ eine neue Untersuchung und Aufklärung der Natur des labilen Isomeren von Willstätter und Veraguth geboten erscheinen. Das Ausgangsmaterial, Pseudopelletierin (IIa), ist durch die Arbeiten von R. Ch. Menzies und R. Robinson[17]), sowie von Schöpf und Lehmann[18]) aus Glutardialdehyd, Methylamin und Acetondicarbonsäure synthetisch ziemlich gut und jedenfalls besser als aus Granatapfelbaumrinde zugänglich geworden. Wir haben mit einer für größere Ansätze geeigneten leichten Abänderung des Verfahrens mehrere 100 gr des Alkaloids hergestellt und damit den das Cyclooctadien betreffenden Teil der klassischen Arbeit von Willstätter und Veraguth nachgearbeitet. Etwas Ähnliches haben etwa zur selben Zeit Cope und Overberger[19]) unternommen, die auf analoge Weise Cyclooctatetraën nochmals herstellten und mit einem Präparat nach Reppe identifizierten.

[15]) Am. Soc. **70**, 2304 (1948).

[16]) K. Ziegler: Vortrag auf der Tagung der chemischen Gesellschaft zu Heidelberg (15.—18. IV. 47). — Angew. Chem. **59**, 177 (1947). — Foster und Schreiber haben neuerdings auch in Übereinstimmung mit unseren Befunden in einem bei 120° hergestellten dimeren Butadien etwa 2,2% 8-Ring nachgewiesen.

[17]) Soc. **125**, 2163 (1924).

[18]) A. **518**, 29 (1935).

[19]) Am. Soc. **70**, 1433 (1948).

Wir konnten die Angaben von Willstätter und Veraguth[3]) bis in alle Einzelheiten bestätigen[20]), fanden jedoch nur allenfalls schwache Anzeichen für einen Gehalt des labilen Cyclooctadiens an einem bicyclischen Isomeren. Das mag damit zusammenhängen, daß wir in Abweichung von diesen Autoren für die entscheidende zweite Spaltung, nämlich die der quartären Base aus *des*-Dimethylgranatanin (III), Vakuum anwandten. (Willstätter und Mitarbeiter haben lediglich die für die Herstellung des Cyclooctatetraëns notwendige Basenspaltung i. V. ausgeführt.)

Das labile Cyclooctadien-(1,5) wurde zunächst der Ozonspaltung in der oben erwähnten speziellen Ausführungsform unterworfen. Die Ausbeute an Bernsteinsäure war praktisch die gleiche wie beim stabilen Isomeren, die Feindestillation des Dimethylesters entsprach Kurve III der Fig. 1, d. h. Glutarsäure und Adipinsäure waren gleichfalls nicht zugegen. Das etwas andere Destillationsende mag auf kleine Mengen der Spaltprodukte des Polymeren, das sich beim Stehen noch während der Ozonisation bilden muß, vielleicht auch auf Spaltprodukte von bicyclischen Isomeren zurückzuführen sein.

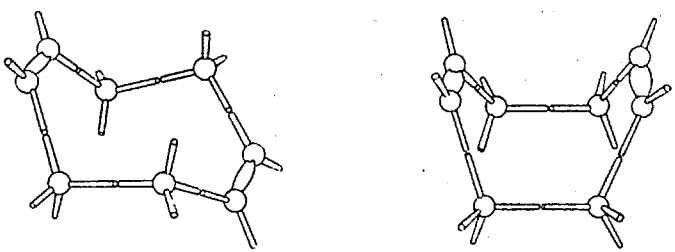
Nach vorsichtiger Beurteilung des Ergebnisses der Ozonisation lag in diesem Präparat wahrscheinlich kein ganz so hochprozentiges Cyclooctadien-1,5 wie in dem Produkt aus Butadien vor, Isomere mit anderer Lage der Doppelbindungen sind aber auch hier innerhalb unserer Fehlergrenzen von etwa 1% sicher auszuschließen.

Die beiden so sehr verschiedenen Cyclooctadiene sind hiernach ganz sicher strukturidentisch. Für die Deutung der Verschiedenheit ist eine Feststellung wesentlich, die wir sofort nach der ersten Herstellung des labilen Produkts machen konnten: Die Substanz reagiert beim Vermischen mit unverdünntem Phenylazid unter Zischen und lebhafter Erwärmung. Beim Abkühlen kristallisiert sofort ein 1 : 1 Additionsprodukt aus. Auch in verd. Lösung addieren sich die Komponenten rasch unter deutlicher Wärmeentwicklung. Hiermit ist bewiesen, daß das labile Cyclooctadien wenigstens eine Doppelbindung in einem stark gespannten Ringsystem enthält. Phenylazid ist ja nach Alder und Stein[21]) das typische Reagens auf solche Doppelbindungen. Doch läßt sich natürlich vermuten, daß ursprünglich beide Doppelbindungen in diesem Zustand vorliegen, daß die Spannung jedoch verschwindet, sowie eine Doppelbindung abgesättigt ist. Das stabile Cyclooctadien kann man viele Monate lang mit Phenylazid zusammen stehenlassen, ohne daß eine Addition erfolgt. Es benimmt sich in der Beziehung noch reaktionsträger als das Cycloocten, das Alder und Stein untersuchten und das nach Wochen ein definiertes Additionsprodukt ergab. Auf starke Spannung im Ring des labilen Cyclooctadiens deuten natürlich auch schon die von Will-

[20]) Vgl. zum folgenden Abschnitt unsere vorläufige Notiz Naturwiss. 35, 157 (1948).
[21]) A. 485, 211 (1931); — A. 501, 41 (1933).

stätter und Veraguth beschriebenen Erscheinungen hin. Durch das beobachtete Verhalten gegenüber Phenylazid wird die Spannung jedoch besonders sinnfällig bewiesen.

C. Schöpf hat im Anschluß an einen Vortrag des einen von uns[16]) darauf hingewiesen, daß die hier neu aufgefundene Isomerie von der Art der der beiden Disalicylide[21a]) sein könnte. Danach hätte man es hier möglicherweise mit je einer stabilen Sessel- und Wannen-Form des Cyclooctadiens-(1,5) (vgl. Fig. 2) zu tun. In der Tat läßt sich am Modell zeigen, daß Sessel-Wannen-isomere-Cyclooctadiene-(1,5) bei weitem nicht mit der Leichtigkeit ineinander übergehen würden wie die entsprechenden Formen des Cyclohexans. Das Durchbiegen des Hückel-Modells der jeweils einen Form in das der anderen ist bei den Cyclooctadienen-(1,5) gar nicht möglich.



a b

Fig. 2. Cyclooctadiene-(1,5) a) „Sessel" b) „Wanne"

Allein, uns kamen doch starke Bedenken gegen diesen Erklärungsversuch, als wir das labile Isomere näher kennenlernten: Ein so starker Unterschied in den Eigenschaften, eine derart starke Spannung der einen Form schien uns schlecht zu dieser Vorstellung zu passen, denn die Konstruktion beider Cyclooctadienmodelle, des Sessels und der Wanne, ist völlig spannungsfrei möglich. Modellmäßig ist der einzige Unterschied der, daß der Sessel völlig starr ist, die Wanne dagegen eine gewisse innere Beweglichkeit (beschränkte freie Drehbarkeit der einzelnen C-Atome um die C-C-Bindungen) besitzt. Nun haben zwar L. Anschütz und Neher[22]) die bei den 2 Disalicyliden beobachteten Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit auf eben diese Verschiedenheit der 2 Formen zurückgeführt, und hier besteht auch kaum eine andere Deutungsmöglichkeit[23]). Das Ausmaß der Verschiedenheit der 2 Cyclooctadiene schien uns aber doch gegen diese Deutung in unserem Fall zu sprechen.

[21a]) Vgl. L. Anschütz und R. Neher, Journ. prakt. Chem. (2) **159**, 264, 343 (1941). — B. **77**, 634 (1944) und die Abb. Beilstein, IV. Aufl. Bd. **19**, S. 172.

[22]) B. **77**, 638 (1944).

[23]) Vgl. dazu neuerdings A. Schönberg, Soc. 1948, 891; — vgl. auch G. H. Bennet, Nature **160**, 502 (1947).

Tatsächlich handelt es sich unzweifelhaft auch um etwas ganz anderes, nämlich um *cis-trans*-Isomerie. Das wird durch folgende Beobachtungen klar:

Die beiden *cis-trans*-isomeren Cyclooctene[20])

Die Erscheinung der Existenz in 2 grundverschiedenen Formen ist, wie wir fanden, nicht auf das Cyclooctadien-(1,5) beschränkt; sie kommt ebenso charakteristisch auch beim Cycloocten vor. Das ist bisher übersehen worden, obwohl beide Formen schon bekannt waren. Wir wurden hierauf aufmerksam, als wir die alten Angaben von Willstätter und Waser[21]) nachlasen. Die Autoren hatten ihr Präparat aus Dimethylaminocyclooctan durch erschöpfende Methylierung gewonnen und dessen n_D^{20} zu 1,4739 bestimmt. Cycloocten, durch Wasserabspaltung aus Cyclooctanol gewonnen, wie es spätere Autoren[25]) beschrieben haben und wie auch wir es in Händen hatten, zeigt ein $n_D^{20} = 1{,}4693$. Die Angaben für die Siedepunkte beider Präparate stimmten zwar überein — was nichts besagt —, jedoch haben Willstätter und Waser für ihr Produkt angegeben, daß es bei wiederholtem Destillieren unter Atmosphärendruck (Sdp. 144°) jeweils eine kleine Menge eines offenbar beim Sieden gebildeten Polymeren hinterließe. Das war äußerst auffällig und veranlaßte uns, auch diesen Teil der Willstätterschen Versuche nachzuarbeiten. Dabei stießen wir denn in der Tat auf ein vom gewöhnlichen Cycloocten völlig verschiedenes Produkt, das fast genau den von Willstätter und Waser angegebenen Brechungsindex ($n_D^{20} = 1{,}4742$) besitzt, das sich beim Erhitzen im Rohr auf 150° innerhalb kurzer Zeit polymerisiert — Cycloocten aus Cyclooctanol bleibt unter den Bedingungen völlig unverändert — und das mit Phenylazid zwar nicht ganz so energisch wie das labile Dien, aber doch spontan unter lebhafter Wärmeentwicklung reagiert. Das Additionsprodukt zeigt den Schmp. 111°. Cycloocten aus Cyclooctanol (oder durch partielle Hydrierung von Cyclooctadien oder Cyclooctatetraën gewonnen) liefert mit Phenylazid ein davon verschiedenes Additionsprodukt (Schmp. 87°), wie oben angedeutet, erst in Wochen.

Bei den 2 Cyclooctenen ist die Erklärung der Verschiedenheit nun ganz klar: Es muß sich im stabilen Produkt aus Cyclooctanol oder Cyclooctatetraën um das *cis*-, im labilen aus Dimethylaminocyclooctan um das *trans*-Cycloocten handeln! Eine Sessel-Wannen-Isomerie (Disalicylid-Isomerie) kommt hier nicht in Frage, denn die Hückel-Modelle derartiger Formen des (*cis*-) Cycloocta-mono-ens — von dessen Wiedergabe im Bild wir absehen, sie entsprechen Fig. 2 a und b bei Ersatz eines —HC=CH—-Paares durch $-CH_2-CH_2-$ — lassen sich ganz ähnlich leicht wie die des Cyclohexans wechselseitig ineinander überführen und

[24]) B. 43, 1176 (1910).
[25]) Kohler, Tishler, Potter und Thompson, Am. Soc. 61, 1061 (1939).

außerdem verhalten sich die 2 Cyclooctene auch ganz so wie sonst 2 *cis-trans*-isomere Olefine, z. B. geben sie bei der Oxydation mit Benzopersäure 2 verschiedene Oxyde, von denen eines, das aus *cis*-Cycloocten, leicht zum Cyclooctandiol-(1,2) aufhydrolysiert werden kann, während das zweite der normalen Hydrolyse starken Widerstand entgegensetzt. Die Verschiedenheit der beiden Phenylazidadditionsprodukte ist gleichfalls leicht zu deuten: Sie entsprechen dem *cis*- und *trans*-Dekalin oder, besser, da ja kondensierte 5-Ringe mit im Spiel sind, den *cis*- und *trans*-Hydrindanen. Übrigens lagert sich, wie wir fanden, das *trans*-Cycloocten beim Erwärmen mit etwas Naphthalinsulfosäure, also wohl überhaupt mit sauren Mitteln, leicht in die stabile *cis*-Form um, worauf weiter unten zurückzukommen sein wird.

Modellmäßig läßt sich *trans*-Cycloocten, wenn auch unter (mäßiger) Spannung, konstruieren. Fig. 3 zeigt dies. Die tatsächlich vorhandenen geringfügigen Verbiegungen der Ringvalenzen sind im Bilde nicht erkennbar. (Dieses Bild und alle übrigen ähnlichen Bilder wurden nach Photographien der Hückel-Modelle[25a]) angefertigt. Die Kupplungsstücke wurden bei der Umzeichnung weggelassen.) Es erscheint uns hier übrigens der Hinweis am Platze, daß nach einer Mitteilung von N. A. Dommin[26]) auch ein Cyclooctin existieren soll. Modellmäßig hätte es etwa dieselbe Ringspannung wie *trans*-Cycloocten.

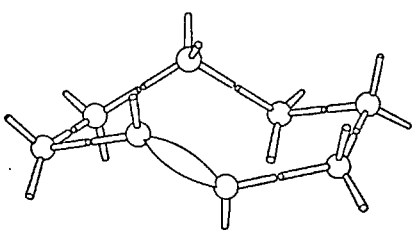


Fig. 3. *trans*-Cycloocten

Daß bei vielgliedrigen ungesättigten Ringen grundsätzlich die Möglichkeit von *cis-trans*-Isomerie gegeben ist, war zu erwarten und ist auch schon mehrfach ausgesprochen worden. Bei sehr vielgliedrigen Ringen können sich die Isomeren kaum anders unterscheiden als in offenkettigen Systemen. In der Tat sind durch Ruzicka[27]) H. Hunsdiecker[28]) und Stoll, Hulstkamp und Rouvé[29]) sowie Blomquist[30]) 2 *cis-trans*-isomere Formen des Zibetons oder Cycloheptadecen-(1)-ons-(9) bekannt geworden, von denen sich keine vor der anderen etwa durch eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit auszeichnet. Beim Cyclohexen andererseits ist

[25a]) In Abweichung von der üblichen Wiedergabe der Doppelbindung im Modell durch zwei geknickte Einzelvalenzpaare haben wir für das Äthylen ein besonderes Modell konstruiert, das das System $\rangle C{=}C\langle$ abstands- und valenzwinkel-getreu wiedergibt. Die Doppelbindung selbst wird dabei durch einen beiderseits starr eingelöteten Blechstreifen verkörpert.

[26]) C. 1939, II, 1470 (Orig. russ.).

[27]) Helv. Chim. Acta 9, 230 (1926).

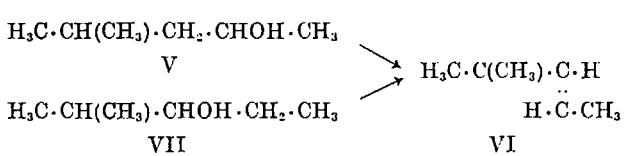
[28]) Naturwiss. 30, 587 (1942). — B. 76, 142 (1943); 77, 185 (1944).

[29]) Helv. Chim. Acta 31, 543 (1948). — Chimia 2, 217, 226 (1948).

[30]) Am. Soc. 70, 34 (1948).

eine *trans*-Form modellmäßig ausgeschlossen und auch nicht beobachtet. Zwischen beiden Extremen muß ein Übergangsgebiet ungesättigter Ringe liegen, bei denen *trans*-Doppelbindungen von mit der Zahl der Ringglieder abnehmendem Spannungszustand möglich sind. Mit Hückel-Modellen ist bereits ein *trans*-Cyclononen spannungsfrei konstruierbar. Das *trans*-Cycloocten ist der erste bekannt gewordene einfache Vertreter dieser Übergangsglieder. Es ist offenbar auch der erste überhaupt mögliche (vielleicht einzige?), da, wie wir fanden, bei der Zersetzung des Dimethylaminocycloheptans über die quartäre Base ein Cyclohepten entsteht, das mit Phenylazid nicht rasch reagiert. Das entspricht Erfahrungen von Willstätter[31]), der diese Zersetzung auch schon ausführte und an seinem Cyclohepten keinerlei auffällige Feststellungen machte.

Überraschend erscheint zunächst der Befund, daß in der Cyclooctanreihe die thermische Zersetzung quartärer Basen sterisch offenbar völlig einheitlich verläuft und in die *trans*-Reihe hineinführt. Die weitere Prüfung dieser Erscheinung hat aber diese Überraschung gemildert. Zunächst läßt sich *trans*-Cycloocten, wie schon erwähnt, durch Erhitzen mit sauren Reagentien — also unter den normalen Bedingungen der Wasserabspaltung aus Cyclooctanol — in stabiles *cis*-Cycloocten umlagern, so daß eine primäre Bildung des *trans*-Cyclooctens auch bei der Zersetzung des Cyclooctanols möglich erscheint, womit die Ausnahmestellung der erschöpfenden Methylierung verschwinden würde. Sodann liegen bestimmte Erfahrungen vor, nach denen durch Wasserabspaltung aus geeigneten offenkettigen sekundären Alkoholen ebenfalls überwiegend *trans*-Olefine gebildet werden. So erhielten H. Koch und H. van Raay[32]) durch pyrogene Zersetzung des Stearinsäureesters des Alkohols (V) neben 42,4% 4-Methyl-penten-(1) 52,5% *trans*-4-Methyl-penten-(2) (VI) und nur wenige Proz. des entsprechenden *cis*-Olefins, und entsprechend entstanden aus VII neben $^1/_3$ 2-Methyl-penten-(2) $^2/_3$ des gleichen *trans*-4-Methyl-pentens (VI), das *cis*-Derivat war nicht nachzuweisen. Die gleichen Autoren[33]) haben praktisch reines *trans*-n-Hepten-(3) in ähnlicher Weise aus n-Heptanol-(4) und aus 4-Chlor-n-heptan mit KOH erhalten.



[31]) A. 317, 221, 306 (1901).
[32]) Diss. van Raay, Aachen (1948).
[33]) unpubliziert. Präparat von Goubeau (s. folgende Anm.) beschrieben.

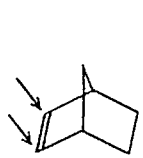
Die Konfigurationsbestimmungen beruhen dabei auf Raman-Aufnahmen J. Goubeaus, über deren Zuverlässigkeit nach den Angaben dieses Autors[34]) kein Zweifel sein kann. Wir selbst haben 2-Dimethylaminobutan über die quartäre Base zersetzt, dabei aber sonderbarerweise 93% Buten-(1) erhalten. Der geringe Rest Buten-(2) reichte zur scharfen Siedepunkts- und damit Konfigurationsbestimmung nicht aus.

Es hat hiernach den Anschein, als ob in vielen Fällen und nach verschiedenen Bildungsweisen bevorzugt zunächst *trans*-Olefine entstünden, und damit entfällt die Sonderstellung der Basenspaltung in der Cyclooctanreihe. Es handelt sich offenbar in erster Linie nur darum, daß bei dieser Methode saure Reaktion und damit die sekundäre Umlagerung vermieden werden.

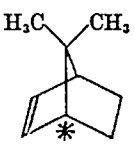
Die beiden Cyclooctadiene, Betrachtungen zur Konfiguration

Wie sind nun diese Erfahrungen für die Erklärung der Verschiedenheit der beiden Cyclooctadiene zu verwerten? Es ist klar, daß das stabile Isomere die *cis-cis*-Konfiguration haben muß, etwas anderes ist in Anbetracht seiner Entstehung aus Butadien auch nicht möglich. Von den zwei dann noch denkbaren oben diskutierten spannungsfreien, aber nicht unmittelbar ineinander umklappbaren Sessel-Wannen-Formen (Fig. 2a u. b) mag wegen der völligen Indifferenz gegenüber Phenylazid die Wannenform (X) vorliegen.

Diese Idee wird durch gewisse Beobachtungen von Alder und Stein[35]) nahegelegt. Es ist erwiesen, daß in Substanzen vom Typ des Norbornylens (VIII) Phenylazid die durch Pfeile angedeutete bevorzugte Additionsrichtung hat. Norbornylen bildet glatt ein Additionsprodukt. Im Bornylen selbst (IXa) und im Apobornylen (IX) ist der Zugang durch eines der gem. Methyle gesperrt. Die Addition bleibt aus. Ähnliche Verhältnisse hinsichtlich der bevorzugten Richtung der Addition vorausgesetzt, würde die Wannenform des Cyclooctadiens (X) dies Reagens gleichfalls nicht addieren können, da der Zugang zur einen Doppelbindung durch die darüberliegende zweite versperrt ist. Die — bisher nicht bekannte — Sesselform (XI) müßte Phenylazid wieder — ähnlich dem

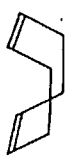


VIII

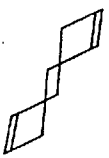


IX

IXa: bei * CH_3



X



XI

[34]) Vgl. Beihefte, Angew. Chem., Nr. 56, 7 (1948).
[35]) A. 515, 191 (1935).

cis-Cycloocten, d. h. also ziemlich träge — addieren. Natürlich ist diese ganze Überlegung zunächst nur eine Vermutung, die sich aber in Übereinstimmung mit der Auswertung des Raman-Spektrums des stabilen Cyclooctadiens durch J. Goubeau[36]) befindet.

Cyclooctadiene-(1,5) mit *trans*-Doppelbindungen kann es grundsätzlich zwei geben, eine *cis-trans*- und eine *trans-trans*-Form. Chemisch deutet für das labile Cyclooctadien-(1,5) vieles auf die *cis-trans*-Konfiguration hin: Das Produkt addiert nur 1 Molekül Phenylazid, außerdem entsteht, wie wir fanden, bei der partiellen Hydrierung ausschließlich das stabile *cis*-Cycloocten. Eine Umlagerung des etwa zunächst gebildeten *trans*-Derivats durch die bloße Berührung mit dem Hydrierungskontakt kommt nicht in Frage, da sich *trans*-Cycloocten unter diesen Bedingungen nicht verändert. Auch das labile Cyclooctadien lagert sich nicht primär, d. h. vor der Hydrierung, um, was außer aus mißlungenen Versuchen zur Umlagerung auch daraus hervorgeht, daß seine Hydrierkurve von der des stabilen Isomeren ganz verschieden ist (Fig. 4). Es wäre

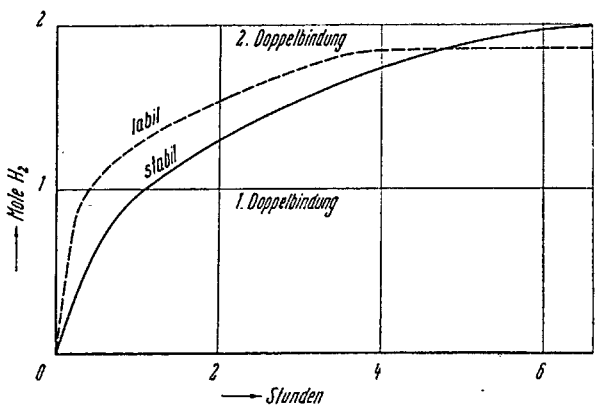


Fig. 4. Hydrierkurven der 2 Cyclooctadiene-(1,5)

daher naheliegend, dem labilen Cyclooctadien-(1,5) die *cis-trans*-Form zuzuweisen, und bei oberflächlicher Betrachtung mag man auch gefühlsmäßig denken: Eine *trans*-Doppelbindung im Ring gibt schon Spannung genug, zwei *trans*-Doppelbindungen werden nicht möglich sein. Bei modellmäßiger Betrachtung stößt man aber hiermit auf Schwierigkeiten. Es ist gerade umgekehrt: Ein *trans-trans*-Cyclooctadien-(1,5) läßt sich ziemlich leicht konstruieren (Fig. 5a), eine *cis*-und eine *trans*-Doppelbindung lassen sich dagegen gleichzeitig im Modell eines 8-Rings nur unter sehr merkwürdigen Verrenkungen unterbringen (Fig. 7a, S. 18). Von der Größe der Ringspannung in einem *trans-trans*-Cyclooctadien kann man

[36]) Vgl. S. 219.

sich übrigens in folgender Weise sehr leicht eine bestimmte Vorstellung machen: Man stellt zwei Modelle der C-Kette des *trans*-Butens-(2) nebeneinander und verbindet paarweise je 2 endständige C-Atome in *trans*-Stellung. Dann werden bei völlig starr angenommenen Doppelbindungssystemen die vier schraffierten Winkel rechte (Fig. 5c). In Wirklich-

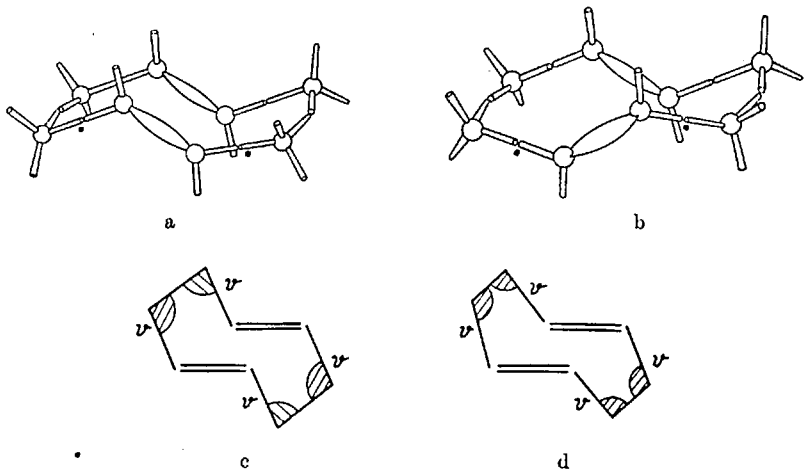


Fig. 5. *trans-trans*-Cyclooctadien
a und b, Hückel-Modelle der zwei Formen,
c und d, Schematische Darstellung der Spannungsverhältnisse der Form a

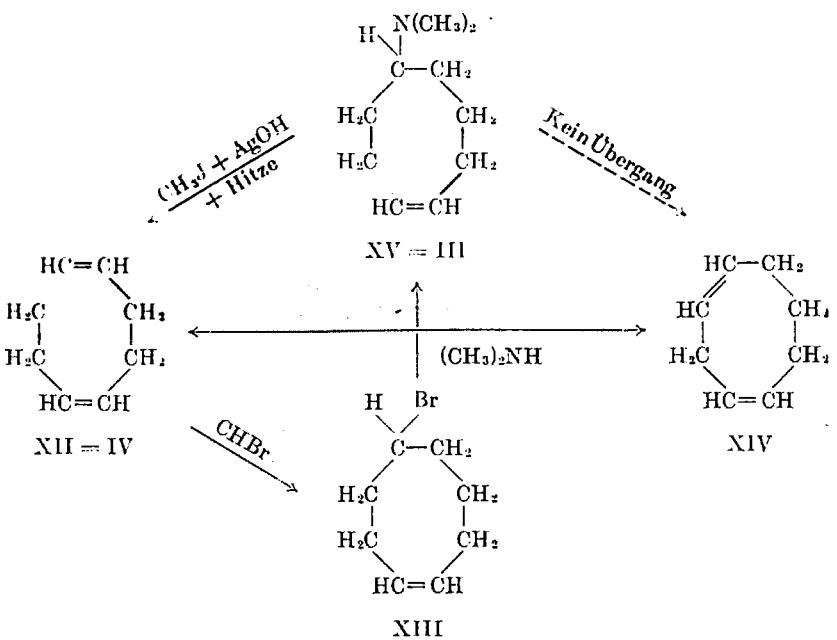
keit werden wohl die durch v gekennzeichneten Valenzen unter Verdrehung der Doppelbindung etwas abgelenkt, wie die Fig. 5d andeuten soll, und die schraffierten Winkel würden dann etwas größer als 90°. Jedenfalls sieht man, daß die Spannung dieses Ringsystems von einer ganz ähnlichen Größenordnung sein muß wie die des bekannten und recht beständigen Cyclobutans, bei dem die Winkel der Ringvalenzen ja auch 90° betragen müssen. Übrigens kann man, worauf uns J. Goubeau aufmerksam gemacht hat, noch eine zweite Form des *trans-trans*-Cyclooctadiens-(1,5) konstruieren (Fig. 5b), bei der die beiden Doppelbindungen nicht parallel liegen, die Spannungsverhältnisse aber die gleichen sind. Die Hückel-Modelle der beiden Formen lassen sich ohne größere intermediäre Spannungsänderungen leicht wechselseitig durch Drehen einer Molekülhälfte um die durch die beiden * Valenzen (Fig. 5a und b) bestimmte Achse ineinander überführen, so daß man daran denken könnte, daß die eben zuletzt genannte Form vielleicht bevorzugt ist und sich automatisch einstellt, was dem von Goubeau festgestellten Raman-Spektrum entsprechen würde (vgl. S. 222).

An Stuart-Modellen (die man nur mit speziellen Kupplungsstücken an den beiden CH_2—CH_2-Gruppen konstruieren kann) lassen sich diese

Drehoperationen allerdings infolge von Kollisionen der Wirkungssphären nicht ausführen, so daß die gegenseitige Umwandelbarkeit der zwei Formen fraglich erscheinen muß. Möglicherweise sind tatsächlich zwei voneinander verschiedene Formen des *trans-trans*-Cyclooctadiens-(1,5) zu erwarten.

Am Modell wird auch sofort folgendes klar: In eine andere Lage als in die 1,5-Stellung lassen sich 2 *trans*-Doppelbindungen in einem 8-Ring überhaupt nicht vernünftig unterbringen, und das würde sofort eine Tatsache erklären, die uns an den Befunden von Willstätter, Veraguth und Harries zunächst sehr schwer verständlich erschienen ist: Das 1-Dimethylamido-cycloocten-(4) (III = XV) gibt ausschließlich das 1,5-Dien und keine Spur des gleichfalls aus der Stellung der Dimethylamido-gruppe heraus möglichen 1,4-Isomeren (XIV) (vgl. das unten folgende Schema). Man versteht jetzt, warum wir besondere Mühe darauf verwandten, im labilen Cyclooctadien nach Beimengungen von Isomeren zu suchen. Andererseits geht bei einer analogen Reaktion die 2. Doppelbindung sofort erwartungsgemäß in beide möglichen Stellungen, sowie beide Doppelbindungen *cis*-Konfiguration haben. Das geht aus folgenden Versuchen hervor:

Stabiles *cis-cis*-Cyclooctadien (XII=IV) addiert leicht Bromwasserstoff unter Bildung von 1-Brom-cycloocten-(4) (XIII). Erhitzt man dieses mit überschüssigem Dimethylamin, so wird einerseits normal, wenn auch in



mäßiger Ausbeute, 1-Dimethylamino-cycloocten-(4) (XV=III), andererseits dagegen in recht erheblichen Mengen unter einfacher HBr-Abspaltung Cyclooctadien gebildet. Dieses erweist sich jetzt aber als eine Mischung von *cis-cis*-Cyclooctadien-(1,5) mit überwiegend 1,4-Derivat (XIV), das sich in der Folgezeit durch Feindestillation der Mischung auch fast rein[37]) abscheiden ließ, da es knapp 6° niedriger als das stabile 1,5-Cyclooctadien siedet (vgl. Siedekurve Fig. 6a). Die Ozonspaltung der Mischung führt zu Bernstein- und Glutarsäure. Die Destillationskurve der Dimethylester dieses Säuregemisches zeigt Fig. 6b. Aus dem bei 107,7°/20 mm siedenden Esteranteil ließ sich jetzt reine Glutarsäure leicht gewinnen. (Bei den Siedekurven erscheint das Bernsteinester-Plateau gegenüber der Cyclooctadien-(1,5)-Stufe der Fig. 6a relativ vergrößert, da Cyclooctadien-(1,5) 2 Mol Bernsteinester, Cyclooctadien-(1,4) aber nur 1 Mol Glutarester liefert. Der Malonester wird nicht erfaßt.)

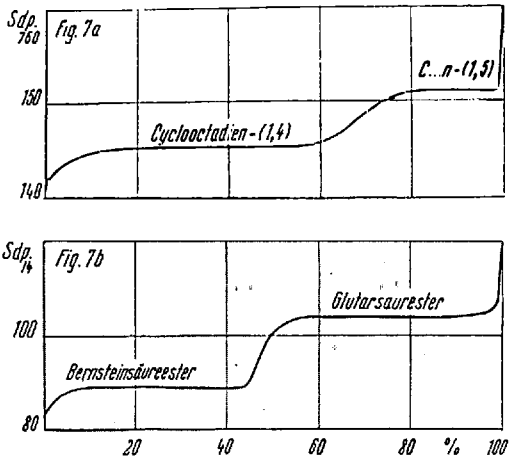


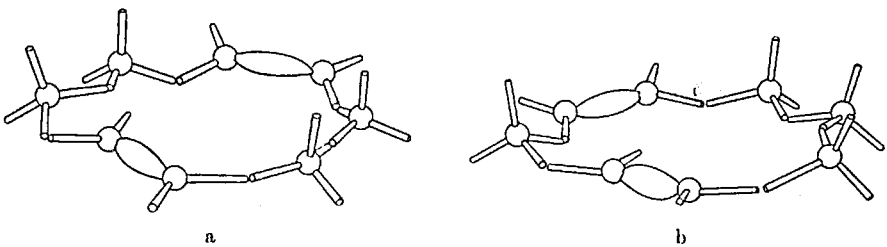
Fig. 6. a) Destillierkurven der Mischung Cyclooctadien-(1,4) und -(1,5)
b) Destillierkurven der zugehörigen Ester aus der Ozonspaltung

Die Betrachtungen im vorletzten Absatz gelten zwingend und am Modell sofort ableitbar nur für die *trans-trans*-Form des Cyclooctadiens-(1,5), die demnach hierdurch eine gute Stütze erhalten würde. Bringt man — was nur mit vielfältigen, meist nach außen gerichteteten Verknickungen aller einfachen Bindungen (also nur in ganz unvernünftiger Weise) möglich ist — eine *cis*- und eine *trans*-Doppelbindung in einem 8-Ring unter, so ist es allerdings ziemlich gleichgültig, ob man die Dop-

[37]) Nach einer von J. Goubeau ausgeführten Raman-Aufnahme ist der Kohlenwasserstoff noch nicht ganz einheitlich.

POLITECHNIKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA

pelbindungen in 1,4- oder 1,5-Stellung anordnet. Es ergeben sich jeweils ganz ähnliche, sämtlich in gleicher Weise sonderbare Anordnungsmöglichkeiten (Fig. 7a und b). Rechnet man daher mit der *cis-trans*-Konfiguration für das labile Cyclooctadien, so bleibt es unerklärt, warum ausschließlich die 1,5-Form sich bildet. Man müßte dann ad hoc eine am Modell nicht verständlich zu machende Bevorzugung der 1,5-Anordnung auch in diesem Fall postulieren. Das wirkt nicht sehr plausibel.



a b

Fig. 7. *cis-trans*-Cyclooctadien-(1,5) (a) und -(1,4) (b)
An den Knickstellen der Bindungen steckten bei den wiedergegebenen Modellen Kupplungsstücke mit Gelenken.

So einwandfrei daher rein chemische Argumente — partielle Hydrierung zum *cis*-Cycloocten, Addition nur eines Mols Phenylazid — auf die *cis-trans*-Form hinzuweisen scheinen, die Modellbetrachtungen sprechen dagegen. Dagegen und für die *trans-trans*-Form spricht auch das Raman-Spektrum des labilen Cyclooctadiens-(1,5) wie von J. Goubeau S. 221 ff. ausführlich diskutiert wird.

Nimmt man einmal die Ergebnisse der Modellbetrachtungen und der Diskussion der Raman-Frequenzen als bindend an, betrachtet man also das labile Cyclooctadien-(1,5) entgegen den unmittelbaren chemischen Argumenten als *trans-trans*-Konfiguration, so muß man alle übrigen Beobachtungen damit in einen sinnvollen Zusammenhang bringen. Wir deuteten die Erscheinungen zunächst so: Schon bei der ersten Stufe des N-Methyl-granatanin-Abbaus, der Öffnung der Brücke durch Basenspaltung, entsteht — im *des*-Dimethylgranatanin (III) — eine *trans*-Doppelbindung. Diese bedingt dann zwangsläufig aus Gründen der Spannungstheorie, daß 1. die zweite Doppelbindung auch die *trans*-Konfiguration annimmt, und daß sie 2. ausschließlich zwischen die C-Atome 5 und 6 geht.

Wenn das stimmt, so dürfte man 1. auch vom *des*-Dimethylgranatanin (III) Additionsfähigkeit für Phenylazid erwarten, die tatsächlich nicht vorhanden ist, und es müßte 2. das aus dem stabilen *cis-cis*-Cyclooctadien über das Monohydrobromid gemäß (XII → XIII → XV) gebildete Dimethylamino-cycloocten-(4) bei sicherer *cis*-Konfiguration vom *des*-Dimethylgranatanin aus Pseudopelletierin bzw. Methylgranatanin ver-

schieden sein. Das stimmt nicht. Wir erhielten zwar aus unserem Dimethylamino-cycloocten (aus Bromcycloocten) regelmäßig ein Pikrat vom Schmp. 178—179°, während Willstätter und Waser für das Pikrat des *des*-Dimethylgranatanins den Schmp. 165,5—166° feststellten, und wir selbst 171—171°,5 fanden. Ein wenig des hochschmelzenden Pikrats dem niedrig schmelzenden beigemischt, erniedrigt aber dessen Schmelzpunkt nicht. Die Platinchloriddoppelsalze der beiden verschieden hergestellten Basen hatten gleiche Schmelzpunkte (194—196°) und gaben keine Schmelzpunktsdepression. Wir glauben daher, daß die Verschiedenheiten der Pikrate auf schwer abtrennbaren Beimengungen des *des*-Dimethylgranatanins beruhen. Auch auf Grund der Raman-Spektren müssen nach einer Mitteilung von J. Goubeau die beiden auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate als identisch angesehen werden.

Zudem müßte, falls *des*-Dimethylgranatanin eine *trans*-Doppelbindung enthält und die obige Überlegung betreffs seines weiteren Abbaus richtig ist, das Dimethylamino-cycloocten aus *cis-cis*-Cyclooctadienmonohydrobromid als sicheres *cis*-Derivat bei der Zersetzung seiner quartären Base wohl das stabile Cyclooctadien zurückgeben.

Das ist ebenfalls nicht der Fall. Auch dieses Dimethylamino-cycloocten von sicherer *cis*-Konfiguration liefert bei der Spaltung der Base das labile Cyclooctadien, wie es ja auch sein muß, wenn *des*-Dimethylgranatanin und dieses Dimethylamino-cycloocten identisch sind.

Mit diesem Befund war außer einem wichtigen Argument zur Deutung des Reaktionsverlaufs, worauf sogleich noch einzugehen sein wird, auch eine wesentliche Verbesserung der Zugänglichkeit des labilen Isomeren erreicht. Diese Substanz kann jetzt aus Butadien über das stabile Cyclooctadien hergestellt werden, und damit wird es in Zukunft möglich sein, größere Mengen für die weitere Untersuchung des interessanten Produkts herzustellen. Die umgekehrte Umwandlung labil-stabil etwa durch direkte Umlagerung ließ sich übrigens bisher nicht verwirklichen. Durch Erhitzen z. B. läßt sie sich nicht bewerkstelligen, da das labile Cyclooctadien sich unter den Umständen alsbald polymerisiert.

Man kann nunmehr festhalten: Bei der Öffnung der Stickstoffbrücke im Methylgranatanin ereignet sich offenbar noch nichts Besonderes. Das *des*-Dimethylgranatanin hat höchstwahrscheinlich eine *cis*-Doppelbindung. In der 2. Phase aber ist der Reaktionsverlauf ganz analog dem, wie wir ihn beim gesättigten Dimethylamino-cyclooctan beobachtet haben. Es bildet sich eine *trans*-Doppelbindung. Die Frage ist nur: Springt, um ein Gebilde von geringster Spannung zu ermöglichen, die erste schon vorhandene *cis*-Bindung gleichzeitig in die *trans*-Stellung um, ist das labile Cyclooctadien also das relativ schwach gespannte

trans-trans-Derivat, oder liegt etwa doch das modellmäßig kaum denkbare äußerst stark gespannte *cis-trans*-Derivat vor? Raman-Spektrum und andere Argumente sprechen, wie gezeigt, dagegen, denn es tritt nur eine Doppelbindungsfrequenz auf und auch andere Erscheinungen in den Raman-Spektren sprechen nach Goubeau für die *trans-trans*-Form. Aber wäre es nicht denkbar, daß in diesen abnorm stark gespannten Systemen, für die jeder Vergleichskörper fehlt, die *cis*- und die *trans*-Frequenzen zufällig zusammenfallen? Denn was ist die Konsequenz im anderen Fall? Partielle Hydrierung des labilen Cyclooctadiens gab *cis*-Cycloocten. Bei einer *trans-trans*-Konfiguration müßte die 2. Doppelbindung im Augenblick der Hydrierung der ersten automatisch in die *cis*-Stellung umklappen. — Unser in anderer Weise bereitetes *trans*-Cycloocten wurde ja durch bloße Berührung mit dem Hydrierungskontakt nicht umgelagert. — Das erscheint deshalb nicht sehr wahrscheinlich, weil kein zwingender Grund für eine solche zwangsweise Verkoppelung von Hydrierung der 1. und Umlagerung der 2. Doppelbindung einzusehen ist. Überdies müßte eine ähnliche zwangsweise Umlagerung der 2. Doppelbindung wohl auch bei der Anlagerung von 1 Mol Phenylazid an die 1. stattfinden. Weiter läßt sich die Klärung der Angelegenheit zur Zeit nicht treiben. Man erkennt jedenfalls, daß eine völlig widerspruchslose Einordnung des gesamten Beobachtungsmaterials unter ein einziges Schema noch nicht möglich ist. Wir wollen jedoch in dem Zusammenhang darauf hinweisen, daß die gefühlsmäßigen Meinungen der beiden sonst völlig einigen Autoren hier etwas voneinander divergieren. Der ältere möchte sich mehr an die handfesten chemischen Argumente halten, ihm scheint trotz aller modellmäßigen Schwierigkeiten die *cis-trans*-Auffassung des labilen Isomeren noch nicht endgültig widerlegt; der jüngere gibt mehr auf die Evidenz der Modellbetrachtung und die Beweiskraft der Raman-Spektren. Ihm scheint die *trans-trans*-Formel gesichert.

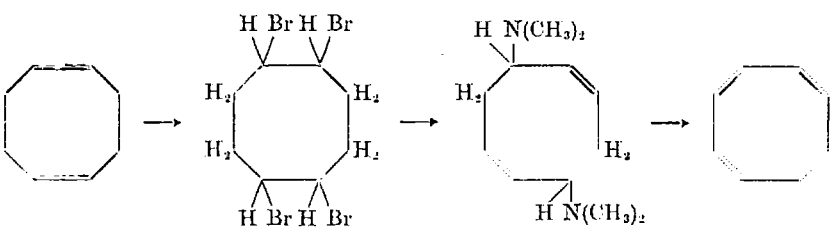
Der endgültige Entscheid ist wahrscheinlich dadurch möglich, daß man 1,5-Bis-dimethylamino-cyclooctan in 2 Stufen abbaut oder auch die Umwandlungsmöglichkeiten von 1-Brom-5-dimethylamino-cyclooctan untersucht, jedenfalls beide Doppelbindungen durch 2 völlig gleichartige Vorgänge — Abbau einer an einem Ring-C-Atom gebundenen $—N(CH_3)_2$- bzw. $—N(CH_3)_3OH$-Gruppe — einführt und nicht die eine durch Öffnung eines Brückenrings und nur die zweite nach dem soeben genannten Prinzip. Es wird sich dann zeigen müssen, ob etwa noch ein drittes Cyclooctadien existiert, dem in dem Fall dann unzweifelhaft die *trans-trans*-Konfiguration zukommen würde. Es müßte folgerichtig etwas weniger reaktionsfähig sein als das bisher bekannte labile Cyclooctadien, aber bei der partiellen Hydrierung das *trans*-Cycloocten geben und auch mit 2 Mol Phenylazid reagieren. Die Verfolgung dieses Programms wird noch einige Mühe machen.

Eine 2-wertige Base von einer der hier geforderten ähnlichen Art hat übrigens W. Hückel[38]) aus $\Delta_{9,10}$-Octalin über Cyclodecandion, Cyclodecandiondioxim und Diaminocyclodecan dargestellt. Auch der Abbau zu Cyclodecadien ist durchgeführt worden, wenn auch noch in keiner Weise näher untersucht[39]). Diese Substanzen bieten jetzt ebenso wie die entsprechenden einfach und mehrfach ungesättigten Vertreter der Cyclononan-Reihe unter den hier entwickelten Gesichtspunkten Interesse.

Weitere Reaktionen der ungesättigten 8-Ringe

In den vorhergehenden Abschnitten sind die Bildungsweisen und Umwandlungen der ungesättigten 8-Ringe soweit beschrieben, wie sie zum Verständnis der neu aufgefundenen Erscheinungen notwendig waren. Es ergab sich von selbst, daß wir in dieser Reihe noch manches andere versuchten. Davon soll jetzt die Rede sein.

Bei Beginn unserer Suche nach dem 8-Ring-Dimeren des Butadiens schwebte uns — wie hätte es anders sein können — auch die Eröffnung eines neuen Weges zum Cyclooctatetraën vor. Als wir dann von den Reppeschen Arbeiten hörten, wurde dieser Plan, soweit er wirklich präparative Zwecke verfolgte, als überholt aufgegeben. Mit einer kleinen Substanzmenge haben wir immerhin die Reaktionsfolge:



durchgeführt und dabei einwandfrei Cyclooctatetraën erhalten. Ebensowohl hätten wir auch von der Umsetzung des dimeren Butadiens mit Bromsuccinimid ausgehen können, eine Reaktion, die in einer vierten[40]) in neuester Zeit ausgeführten Cyclooctatetraën-Synthese, und zwar vom dimeren Chloropren her, eine Rolle gespielt hat.

[38]) A. 474, 134f. (1929).

[39]) Vgl. auch B. 66, 563 (1933). — Herr Criegee hat uns in dankenswerter Weise noch auf die Dissertation von J. Hulstkamp, Zürich 1943, „Zur Kenntnis des Kohlenstoff-Zehn-Rings" aufmerksam gemacht, in der gleichfalls das Cyclodecadien beschrieben wird.

[40]) A. C. Cope und W. J. Bailey, Am. Soc. 70, 2305 (1948). — Die 3 anderen: 1. Reppe. 2. Nacharbeit der Originalmethode von Willstätter und Waser durch Cope und Overberger. 3. Die Verfasser vom Butadien her.

Nachdem uns dann die Reppesche Arbeitsweise bekannt geworden war, mußte geprüft werden, ob nicht umgekehrt unsere Substanzen leicht aus Cyclooctatetraën hergestellt werden können. Das ist beim *trans*-Cycloocten natürlich ohne weiteres möglich, da man Cyclooctatetraën in Cyclooctanon umwandeln kann, aus dem dann durch Zusammenhydrieren mit Methylamin Monomethylamino-cyclooctan und weiter in bekannter Weise Cyclooctyl-trimethylammoniumhydroxyd, die Vorstufe des *trans*-Cyclooctens, zugänglich ist.

Einen Weg vom Cyclooctatetraën zum Cyclooctadien-(1,5) haben wir dagegen bisher nicht finden können. Wir hofften, es würde vielleicht die Reduktion des Tetraëns mit Lithium oder Natrium und Methylanilin in Äther — ein Verfahren, das z. B. leicht Styrol in Äthylbenzol[41]), Naphthalin in 1,4-Dihydronaphthalin[41]), Butadien in Buten-(2)[42]) überzuführen gestattet — im Sinne des Schemas a→b→c verlaufen, und damit zum Cyclooctadien-(1,5) führen:

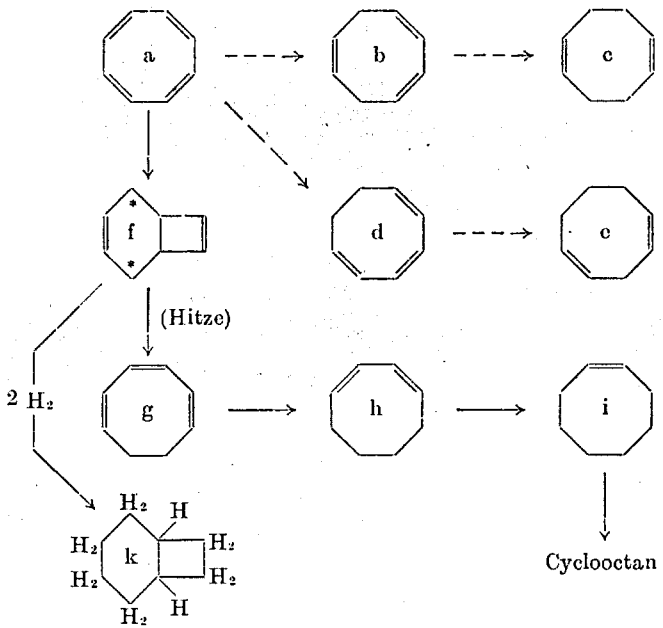
Tatsächlich ist das aber nicht der Fall. Dagegen führte das Studium der Einwirkung von Lithium und Natrium zusammen mit N-Methylanilin in Äther auf Cyclooctatetraën und — im Anschluß daran — auch auf andere ungesättigte 8-Ringe in anderer Hinsicht zu bemerkenswerten Ergebnissen.

Mit Lithium + Methylanilin in Äther behandelt, nimmt Cyclooctatetraën 2,6—2,8 Atome Wasserstoff auf. Die Reaktion verläuft somit offensichtlich nicht einheitlich. Das Reaktionsprodukt, ein in der Drehband-Kolonne inkonstant von 142—148° siedendes farbloses Gemisch, ergibt bei der katalytischen Hydrierung ohne weiteres reines Cyclooctan. Es kann somit vor der Hydrierung nur aus echten Cyclooctan-Derivaten bestanden haben. Dieses Ergebnis hat uns überrascht. Denn die Wasserstoffaufnahme in der ersten Stufe (bestimmt durch Titration des in Lösung gegangenen Lithiums) deutete darauf hin, daß ein Teil des Cyclooctatetraëns 2, ein anderer 4 Wasserstoffatome aufgenommen hatte. Die dabei entstehenden Produkte mußten reaktionsträge gegen Lithium und Methylanilin sein, sonst wäre die Reaktion ja nicht nach Verbrauch einer gewissen Menge Lithium stehengeblieben. Gegen Lithium und Methylanilin waren nach bei uns vorliegenden Erfahrungen alle Verbindungen mit konjugierten Systemen aktiv. Die Produkte der partiellen Reduktion von Cyclooctatetraën durften daher keine konjugierten Doppelbindungen enthalten. Für die Aufnahme von 2 H-Atomen führt dies zu Formel (f) für das Reduktionsprodukt, was dem Verlauf der Dien-Synthesen mit Cyclooctatetraën entsprechen würde[43]).

[41]) Ziegler, Wollthan und Wenz, A. 511, 83 (1934).
[42]) Ziegler, Häffner und Grimm, A. 528, 111 (1937).
[43]) Vgl. Reppe, A. 560, 25 (1948).

Möglichkeiten der stufenweisen Hydrierung von Cyclooctatetraen

(Die gestrichelten Pfeile bedeuten gedachte, die ausgezogenen verwirklichte Übergänge.)



Eine solche Substanz sollte aber bei der weiteren Hydrierung nicht Cyclooctan, sondern das bekannte Bicyclooctan-(0,2,4) (f → k) liefern.

Die Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff in der ersten Stufe könnte bei Ausbleiben der weiteren Reaktion mit Lithium + Methylanilin Cyclooctadien-(1,5) (a → b → c) oder -(1,4) (a → d → e) geliefert haben. Im ersten Falle würden zwei 1,4-Additionen, im zweiten eine 1,2 (bzw. 1,8!) und eine 1,4-Addition stattfinden. Das Verhalten unseres Gemisches bei der Feindestillation (147,6° höchster Sdp.) schloß das Vorliegen merklicher Anteile des Cyclooctadiens-(1,5) aus. Dieses hätte als bei 150,8° siedender Nachlauf auftreten müssen. Auf jeden Fall hätte aus dem komplexen Reaktionsprodukt bei Gegenwart größerer Anteile eines Bicyclooctan-Derivats kein reines Cyclooctan durch Hydrierung entstehen dürfen.

Der Widerspruch ließ sich dann in folgender Weise aufklären:

Natrium und Methylanilin in Äther vermitteln die Aufnahme von genau 2 Atomen Wasserstoff an Cyclooctatetraën. Die Reaktion verläuft auch in der Kälte sehr rasch und ist in 10 Minuten nach dem Einsetzen beendet. Da mit einem großen Überschuß an Natrium und Me-

thylanilin gearbeitet wurde, kann am Ende dieser Reaktion offenbar in der Lösung nichts mehr vorhanden sein, was mit Natrium und Methylanilin reagiert. Arbeitet man die Mischung ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen auf, so erhält man ein Reduktionsprodukt, das wieder mit Natrium und Methylanilin reagiert und damit bis zu 1,6 Atome Wasserstoff aufnimmt. D. h.: während der Aufarbeitung muß sich das primäre Reduktionsprodukt verändern, und zwar offensichtlich — es wurde unter Stickstoff gearbeitet und außerdem war laut Analyse kein Wasserstoff verlorengegangen — umlagern. Dies ließ sich dann auch durch eine sorgfältige Untersuchung beweisen.

Destilliert man das Reduktionsprodukt nach dem Wegsaugen des Äthers an der Drehband-Kolonne i. V. bei möglichst tiefer Temperatur (nicht über 50°) aus dem Methylanilin heraus, so hat die niedrigste Fraktion (Sdp. 51,6° 37 mm) andere Eigenschaften als die höher (bei 55,2°) 37 mm) siedenden Anteile. Der Vorlauf ist völlig beständig gegen Natrium und Methylanilin in Äther (in der Kälte). Er hat die Konstanten n_D^{20} 1,5048, d_4^{20} 0,9029 M_D 34,83 gegenüber 35,54 für ein Cyclooctatrien und 33,81 für C_8H_{10} ⌐₂. Beim Kochen unter Stickstoff steigt der Siedepunkt im Verlauf von etwa 30 Minuten von 143 auf 146°, der n_D^{20} auf 1,5175, während sich die Dichte nicht wesentlich ändert. M_D ist jetzt 35,90, während Willstätter und Waser für Cyclooctatrien 35,95 fanden und sich aus neueren Daten von Cope und Bailey[14]) 36,12 berechnen läßt. Mit Natrium und Methylanilin in Äther werden jetzt nicht ganz 2 Wasserstoffatome aufgenommen.

Vorsichtige Hydrierung der nicht gekochten Substanz führt bei wiederum teilweiser Umlagerung während der Hydrierung zu einem gesättigten Produkt, das bei der Feinfraktionierung sich glatt in einen Kohlenwasserstoff mit allen Eigenschaften des Bicyclooctans-(0,2,4) (k) (Sdp. 139°, n_D^{20} 1,4621, d^{20} 0,8563. Analyse: C_8H_{14}, Eigenschaften nach Willstätter und Kametaka[44]): Sdp. 139,5°—140,5°; n_D^{20} 1,4615; d_4^{20} 0,8604; nach Reppe[45]) Sdp. 136°, n_D^{20} 1,4613; d_4^{20} 0,8573 und in Cyclooctan (Sdp. 150,5°, Schmp. + 12°) aufspaltet.

Damit ist klar erwiesen, daß das primäre Produkt der Reaktion des Cyclooctatetraëns mit Natrium und Methylanilin kein Cyclooctan-Derivat, sondern offenbar der bicyclische Kohlenwasserstoff (f) ist. Die oben angeführte, gegenüber dem für die Formel C_8H_{10} ⌐₂ berechneten Wert erhöhte Molrefraktion steht damit in Einklang, da die Exaltation zwanglos auf den gespannten ungesättigten 4-Ring zurückgeführt werden kann.

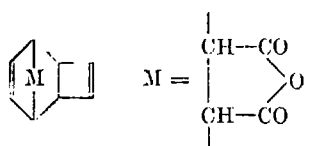
($E\Sigma$ für gesättigten 4-Ring 0,317, für gesättigten 3 Ring 0,614[46]).)

Reppe und Schlenk haben die Addition von Lithium und Natrium an Cyclooctadien studiert und wollen durch Zersetzung der fertigen Alkalimetall-Verbindungen mit Methanol Cyclooctatrien erhalten haben.

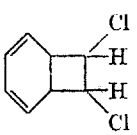
[44]) B. **41**, 1485 (1908).
[45]) A. **560**, 52 (1948).
[46]) Jeffrey und Vogel: Soc. **1948**, 1804.

Wir glauben nach unseren Erfahrungen nicht, daß die Reppe-Schlenksche Interpretierung dieser Reaktion richtig ist und daß ihr Cyclooctatrien noch das Primärprodukt der Reaktion war. Die Additionsprodukte der Alkalimetalle dürften die Konstitution f mit CHLi statt $*CH_2$ haben und der weitere Verlauf der Umwandlung wäre analog dem oben geschilderten unsrigen. Die von Reppe und Schlenk angegebene Aufarbeitung schloß u. a. eine Destillation des Kohlenwasserstoffs bei Atmosphärendruck ein. Dabei würde sich das bicyclische Primärprodukt ohne weiteres umlagern. Die von Reppe und Schlenk aus den Alkaliverbindungen des Cyclooctatetraëns erhaltene Dicarbonsäure dürfte gleichfalls ursprünglich die bicyclische Struktur besitzen. Sie würde erst im Laufe der Zeit, insbesondere bei der Sublimation bei 220° in die wahre Cyclooctatrien-dicarbonsäure übergehen.

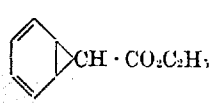
Unsere Resultate lassen es als zweifelhaft erscheinen, ob das Cyclooctatetraën überhaupt primär Reaktionen in der echten 8-Ring-Form (Typ I nach Reppe) gibt. Bei allen von Reppe gefundenen Reaktionen dieses Typs könnten ähnliche Phänomene, wie wir sie fanden, übersehen sein. Gewisse von Reppe beim Cyclooctatetraënoxyd beobachtete Erscheinungen deuten in diese Richtung. Der Unterschied zwischen den Reaktionen des Typs I und Typs II würde dann lediglich darin liegen, daß beim Typ I die primär gleichfalls bicyclischen Additionsprodukte sich wieder rückwärts in monocyclische 8-Ringe umlagern können, beim Typ II dagegen nicht. Für das Anlagerungsprodukt von Maleinsäureanhydrid (XVI) ist dies ohne weiteres verständlich. Bei den Dihalogeniden (XVII) wäre im Gegensatz zu den oben angegebenen Substanzen vom Typ (f) der 4-Ring durch Lösen der Doppelbindung stark entspannt und deshalb das bicyclische Gebilde stabiler als in unserem Falle.



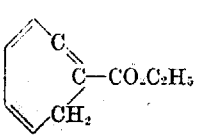
XVI



XVII



XVIII



XIX

Ein schon lange bekanntes Beispiel der Entspannung eines bicyclischen Ringsystems mit einem stark gespannten Einzelring durch spontane Ringöffnung beim Erhitzen ist die Umwandlung des Norcaradien-

carbonsäureesters (XVIII) in Cycloheptatrien-carbonester (XIX). Das zugrunde liegende Norcaradien selbst zeigt nach Beobachtungen von H. Meerwein[47]) die gleiche Erscheinung.

Geht man einmal davon aus, der Reaktionstyp I von Reppe existiere im oben angedeuteten Sinne tatsächlich nicht (dies müßte durch eine ausführliche Untersuchung erst noch sichergestellt werden), so würden damit die chemischen Argumente für die Begründung der Konstitution des Cyclooctatetraëns hinfällig, und man könnte die extreme Folgerung ziehen, die Existenz des echten 8-Rings mit 4 konjugierten Doppelbindungen überhaupt anzuzweifeln. Vom rein chemischen Standpunkt aus wäre das dann nicht unberechtigt. Tatsächlich würden zur Begründung der Cyclooctatetraën-Struktur dann nur noch physikalische Argumente anzuführen sein. Die normale bzw. nur schwach erhöhte Molekularrefraktion und -dispersion des Cyclooctatetraëns würde allerdings als Argument ausscheiden, denn für C_8H_8 ergeben sich spez. Exaltationen von $E\Sigma_D = +1{,}98$; $E\Sigma\beta - \Sigma\alpha = +33\%$ und das erscheint nicht ausgeschlossen, nachdem das von uns untersuchte, weniger ungesättigte Bicyclo-(0,2,4)-octadien-(3,7) bereits ein $E\Sigma_D = 0{,}96$ ($EM_D = 1{,}02$) hat. Mangels geeigneter Vergleichskörper könnte beim bicyclischen Triën die Möglichkeit einer demgegenüber etwa verdoppelten Exaltation nicht stichhaltig widerlegt werden.

Den Wert der meisten physikalischen Argumente (Magnetismus, Röntgenstrukturanalyse, Elektronenbeugung, Dipolmomentmessung u. a.) vermögen wir aus eigener Sachkenntnis heraus nicht zu beurteilen, da auf diesen Gebieten häufig mehrere Auslegungen möglich sind und eine Prüfung der Ergebnisse an Hand der Bicyclo-octatrien-Formel noch nicht stattgefunden hat. Dagegen erscheinen uns die aus den Infrarot- bzw. Raman-Spektren zu ziehenden Schlüsse im Sinne der 8-Ring-Formel mit 4 Doppelbindungen bündig[48]).

Es dürfte aber einer ausführlichen Untersuchung wert sein, ob das Cyclooctatetraën nicht vielleicht wirklich ein Tautomerengemisch einer relativ reaktionsträgen echten 8-Ring-Form und einer nur in untergeordneter Menge auftretenden hochreaktionsfähigen bicyclischen Form ist.

Unter diesen Umständen könnte das echte Cyclooctatetraën doch wesentlich „aromatischer" sein als man bisher angenommen hat. Das soll nicht heißen, daß wir jetzt im Cyclooctatetraën gleich ein 8-Ring-Benzol sehen möchten, aber jedenfalls brauchten die Unterschiede zwischen dem Tetraën und dem Benzol nicht so extrem groß zu sein, wie man sie bisher zu sehen glaubte. Reppe und Mitarbeiter[49]) haben übrigens die Möglichkeit echter Tautomerengleichgewichte im Zusammenhang mit dem Cyclooctatetraën auch schon diskutiert.

Die Reppesche Entdeckung hat Spekulation über die Konstitution des Cyclooctatetraëns ausgelöst[50]). Man hat für diesen Kohlenwasserstoff

[47]) Privatmitteilung.
[48]) A. 560. 6ff. (1948).
[49]) A. 560, 57 (1948).
[50]) Vgl. Nature* (London 161, 165 (1948)). Hier die gesamte weitere Literatur. — Eine weitere Arbeit dieser Richtung: R. C. Pink und A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday. Soc. 44, 708—16 (1948.) — Chem. Abstr. 42, 528f. (1949).

die Möglichkeit verschiedener Formen diskutiert, die man als Krone, Wanne und Sessel unterschieden hat, und außerdem hat man noch eine ebene Form in Betracht gezogen. Modellmäßig ist nur eine einzige Form, die „Wanne", spannungsfrei denkbar. Sie ist in Fig. 8 im Hückel-Modell wiedergegeben.

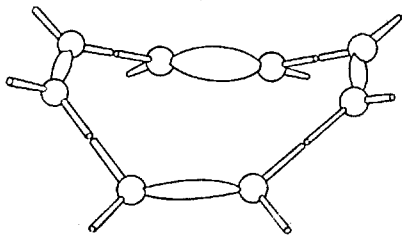


Fig. 8. Cyclooctatetraën

Reppe bringt Abbildungen zweier Stuart-Kalotten-Modelle, von denen seine Fig. 4 unserer hier gezeigten Fig. 8 entspricht. Die zweite Reppesche Form (Fig. 3 bei Reppe) ist mit der oben zitierten Sessel-Form identisch. Sie und die sogenannte Kronenform müßten gespannte *trans*-Doppelbindungen enthalten. Mit Stuart-Kalotten konstruierbar sind sie nur, wenn man die Behinderung der freien Drehbarkeit der Doppelbindungen außer Acht läßt. Dies scheint uns nicht zulässig zu sein. Nachdem wir gezeigt haben, daß *trans*-Doppelbindungen in gespannten 8-Ringen sich durch gesteigerte Reaktionsfähigkeit gegenüber Phenylazid auszeichnen, dürfen diese Formen für das Cyclooctatetraën wohl endgültig als erledigt betrachtet werden, denn Cyclooctatetraën reagiert, wie wir fanden, nicht ohne weiteres mit Phenylazid. In einer neueren Arbeit sprechen sich Kaufmann, Pfankuchen und Mark[50*]) denn auch auf Grund einer ausführlichen Röntgenstrukturanalyse eindeutig für die hier befürwortete Wannen-(„tub"-)Form (Fig. 8) aus.

Das aus Cyclooctatetraën mit Natrium und Methylanilin oder über die isolierten Alkaliverbindungen bei Beachtung der in jedem Falle notwendigen thermischen Nachbehandlung zugängliche Cyclooctatrien-(1,3,5) — das auch aus Cyclooctadien-(1,5) über die Bromsuccinimid-Reaktion oder nach Willstätter[2]) durch Zersetzung einer 8gliedrigen cyclischen Base hergestellt werden kann — liefert bei nochmaliger Behandlung mit Natrium und Methylanilin Cyclooctadien-(1,3) (h), einen Kohlenwasserstoff, den der eine von uns schon vor Jahren zusammen mit Sander aus Cycloocten mit Bromsuccinimid bei anschließender Abspaltung von HBr erhalten hat[51]). Dieses Cyclooctadien wird durch Natrium und Methylanilin nicht mehr hydriert, wohl aber durch Lithium und Methylanilin, wobei *cis*-Cycloocten gebildet wird. Dieser charakteristische Unterschied in der Wirkungsweise von Natrium bzw. Lithium plus Methylanilin findet sich auch beim Cyclohexadien-(1,3). Er erstreckt sich hier auch auf die Metalle allein, da Lithium diesen Kohlenwasserstoff äußerst rasch polymerisiert, während Natrium ohne jede Einwirkung ist[52]).

[51]) Vgl. A. 551, 101, Anm. 1 (1942).
[52]) Nach Beobachtungen von Hechelhammer.

Das Cyclooctadien-(1,3) zeigt gegenüber Maleinsäureanhydrid ein merkwürdiges Verhalten: Es gibt lediglich ein 1 : 1 Mischpolymerisat. Verhindert man die Mischpolymerisat-Bildung durch Zugabe von Methylenblau oder Hydrochinon, so tritt überhaupt keine Reaktion ein, eine merkwürdige Ausnahme von der Diels-Alderschen Regel.

In der nachfolgenden Tabelle stellen wir zum Schluß die wichtigsten physikalischen Daten der verschiedenen ungesättigten 8-Ringe zusammen:

	Sdp.	Schmp.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_D$	K[53])
Cyclooctan	150°,3/754	+14,2°	0,8358	1,4587	—0,26	26,2
cis-Cycloocten	144°,1/745	—12°	0,8472	1,4706	—0,16	—
trans-Cycloocten	144°,1/745	—59°	0,8483	1,47445	+0,07	- -
cis-Cyclooctadien-(1,3)	142°,7/754	—53°	0,8690	1,4930	+0,18	—
cis-Cyclooctadien-(1,4)	145°,1/758	—53°	0,8754	1,4895	—0,32	—
cis-Cyclooctadien-(1,5)	150°,8/755	—70,1°	0,8811	1,4936	—0,30	—
trans-Cyclooctadien-(1,5)	—	—62°	0,8735	1,4933	—0,02	—
Cyclooctatetraën	141°,2/752	— 6,0°	0,9194	1,5381[54])	+0.32	5,76

Beschreibung der Versuche

I. Thermische Dimerisation des Butadiens (und 2,3-Dimethylbutadiens); stabiles Cyclooctadien-(1,5)

1. Bei 120°. 180 g Butadien werden mit 0,5 g Hydrochinon unter N_2 im ½-Liter-Autoklaven aus V2A-Stahl 100 Stunden auf 120° erhitzt. Man erhält bei einer einmaligen Rektifikation 167 g = 92,7% flüssige Dimere ohne Wärmepolymerisat. Von diesen werden nun 132 ccm in einer 1-m-Dreh-Spiralband-Kolonne i. V. unter Zugabe von 20 ccm vorlauffreien Dekalins (als Schiebeflüssigkeit) feinfraktioniert. Im Verlauf von insgesamt etwa 40 Stunden werden erhalten: 127 ccm reines 1-Vinylcyclohexen-(3) vom Sdp. 47,3°/48,5 mm; 1,6 ccm Übergangsfraktion; 1,5 ccm fast reines Cyclooctadien-(1,5) vom Sdp. 66,0°/48,5 mm und n_D^{20} = 1,4918; 2 ccm Übergangsfraktion zum Dekalin. Die genaue Auswertung der Siedekurven ergibt im ganzen 2,2% des Cyclooctadiens.

[53]) K = molekulare Gefrierpunktsdepression.

[54]) Reppe und Mitarbeitern muß ein Irrtum bei der Bestimmung des Brechungsindex unterlaufen sein. Sie geben für n_D^{20} 1,5290 an, während unzweifelhaft 1,5381 (Willstätter: 1,5389) richtiger ist. Unser Präparat war auf das Sorgfältigste i. V. feindestilliert und hatte den richtigen Schmp. Die von Reppe und Mitarbeitern angegebene molekulare Exaltation EM_D—0,09 stimmt weder mit dem falschen, noch mit dem richtigen n_D^{20} überein. Cyclooctatetraën hat sicher eine positive Exaltation (ausführliche Daten s. exp. Teil), wie auch Willstätter und Mitarbeiter gefunden haben. Der von Reppe angeführte Willstättersche Wert hat verkehrtes Vorzeichen.

2. Bei 150°. 130 g Butadien werden mit 1,0 g Hydrochinon ohne Schutzdruck im ½-Liter-Autoklaven auf 150—155° erhitzt und die Druckabnahme mit einem empfindlichen Manometer verfolgt. Innerhalb von 8 Stunden fiel der Druck von 37 Atm. auf 15 Atm., in zwei weiteren Stunden dann auf 12 Atm. Nach 24 Stunden Erhitzen wird wie üblich aufgearbeitet. Dimere Fraktion: 69,2 g = 53,3%. Jedoch hat sich diesmal etwas brauner zähflüssiger Rückstand gebildet, der aber keine Ähnlichkeit mit „Wärmekautschuk" besitzt. Die Feindestillation in der 1-m-Dreh-Spiralband-Kolonne ergibt 3,85% Cyclooctadien in der dimeren Fraktion.

3. Bei 200°. In einem Vorversuch werden 150 g dimere Fraktion (98% Vinylcyclohexen + 2% Cyclooctadien) mit 1 g Hydrochinon in N_2-Atmosphäre 20 Stunden auf 200° erhitzt. Die nun schwach bräunliche Flüssigkeit ergibt bei Destillation neben den Dimeren nur 12,2 g = 8,2% braunen, viskosen Rückstand, d. h. die Dimerisationsprodukte selbst sind unter den Versuchsbedingungen recht beständig. Nun wird der ½-Liter-Autoklav nach Füllung mit 190 g Butadien und 3 g Hydrochinon in N_2-Atmosphäre möglichst schnell auf 200 °erhitzt. Nach ¼ Stunde Aufheizen war der Druck rund 100 Atm. Im Verlaufe einer guten Stunde fiel er dann fast gleichmäßig bis auf 15 Atm. Nach 2 Stunden wird der Versuch abgebrochen und der Autoklav gekühlt. Um die dimere Fraktion möglichst quantitativ aus dem zähflüssigen Rückstand herauszuholen, werden vor der Destillation 15 ccm reines vorlauffreies Dekalin als Trägerflüssigkeit zugesetzt. Dimere Fraktion (ohne Träger): 150 g = 79%, Rückstand 8,5 g. Diesmal ergab die Feinfraktionierung bereits 11 g = 7,4% Cyclooctadien in der dimeren Fraktion.

4. Bei 270°. Vorversuch. In dem auch bei den vorhergehenden Versuchen verwandten ½-Liter-V2A-Autoklaven befinden sich 5 g Hydrochinon. Er ist durch Kapillaren und Ventile über ein druckfestes Schauglas in geeigneter Weise mit einem zweiten kalt gehaltenen Autoklaven verbunden, in dem sich 0,5 g Hydrochinon und 380 ccm Butadien befinden, und der mittels einer Stickstoffbombe unter Druck gesetzt werden kann. Der erste Autoklav wird auf 270° geheizt und dann das Butadien zugetropft. Das Reaktionsgefäß kühlt sich zunächst etwas ab und wird daher stärker geheizt. Plötzlich setzt eine explosionsartige Polymerisation ein durch eine gegenseitige Steigerung von Reaktionstemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit. In 2 Minuten steigt die Temperatur auf 340°, der Druck fällt aber von 80 auf 40 Atm. Durch vorsichtiges weiteres Zutropfen von Butadien ließ sich dann die Temperatur bei 270° halten. Gesamtdauer des Versuches etwa 1 Stunde. Nach weiteren 15 Minuten wird der Autoklav mit Preßluft gekühlt. Die Aufarbeitung ergibt unter Zusatz von etwa 50 ccm Dekalin:

102 g = 56,7% Dimere,
53 g = 33,3% Rückstand.

Der Gehalt an Cyclooctadien in der dimeren Fraktion beträgt nach der Destillationsanalyse 10,6%.

Zur präparativen Darstellung größerer Mengen von Cyclooctadien-(1,5) diente nach diesem Vorversuch ein 2-Liter-Rührautoklav aus V2A Hoferscher Konstruktion. Der Autoklav enthielt jeweils 20 g Hydrochinon, und es wurden in jedem Versuch bei 270° 860 g Butadien über Ventil und Schauglas eingepreßt. Man kann bei einiger Übung die Temperatur nach Wegnahme der Heizung allein durch geeignete Regelung der Zutropfgeschwindigkeit des Butadiens auf der gewünschten Höhe halten. Der Versuch dauert dann jedesmal insgesamt eine Stunde. Nach einer weiteren Viertelstunde kühlt man den Autoklaven mit Preßluft möglichst rasch ab.

Bei der üblichen Aufarbeitung werden 75 ccm Dekalin zugesetzt. Man destilliert so lange, bis zum Ende kein Dekalin mehr übergeht.

Dimere Fraktion:	415 g = 53,2%
Rückstand:	214 g = 27,5%
nicht polymerisiert:	19,3%.

Man vereinigte die Produkte einer ganzen Reihe solcher Versuche und destillierte sie an einer 60-cm-Füllkörpersäule mit 2-mm-Drahtspiralkörpern (etwa 15 theoret. Böden).

Bereits diese Destillation lieferte mehrere 100 ccm reines Cyclooctadien-(1,5). Die gleichfalls angefallene Zwischenfraktion ließ sich an der Drehband-Kolonne noch weiter aufteilen. Insgesamt stand schließlich etwa ½ Liter reinstes stabiles Cyclooctadien-(1,5) zur Verfügung.

Konstanten des stabilen Cyclooctadien-(1,5)

$d_4^{20} = 0{,}8811$; $n_\alpha^{20} = 1{,}49016$; $n_{He}^{20} = 1{,}49360$; $n_\beta^{20} = 1{,}50194$; $n_\gamma^{20} = 1{,}50858$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	35,48	35,69	0,72	1,13
Ber.	35,78	36,01	0,75	1,20
EM	−0,30	−0,32	−0,03	−0,07
EΣ	−0,28	−0,30	−4%	−5,8%

Weitere Konstanten s. Tab. S. 28.

Analyse: C_8H_{12} Ber. C 88,9 H 11,1
Gef. » 88,8 » 11,1

Quantitative Ozonspaltung von Cyclooctadien-(1,5)

17,3 g Cyclooctadien-(1,5) werden in 200 ccm 90proz. Eisessig bei 0° bis zur Absättigung mit Ozon behandelt. Nach Zugabe von 130 g 50proc. Peressigsäure (= 3 Mol O_2 pro Doppelbindung) beläßt man eine Nacht bei 55 bis 60° im Wasserbad. Dann kocht man 1 Stunde unter Rückfluß und verjagt den Eisessig i. V. durch Eintropfen in einen in kochendem Wasser befindlichen Rundkolben. Der weiße kristalline Rückstand wird über KOH im Vakuumexsikkator getrocknet. 31,7 g = 84% d. Th., Schmp. 179—182°, also fast reine Bernsteinsäure (Mischprobe!). Die Rohsäure wird unmittelbar mit ätherischer Diazomethan-Lösung verestert. Erhalten: 38,6 g = 98,5% d. Th. an Bernsteinsäure-dimethylester. Der Ester ergab bei der Feindestillation die Kurve I der Fig. 1 auf S. 5.

Für die durch Kurve II der gleichen Figur dargestellten Vergleichszwecke dienten reinste Präparate der Dimethylester der Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Korksäure, die zuvor der Destillation am 1-m-Drehband unterworfen worden waren. Der C_4-Ester schmolz bei +18°,3, der C_6-Ester bei +9°,9, der C_8-Ester bei —3°,9. Der C_5-Ester bei —36°,5 (Alkoholthermometer).

Hydrierung von stabilem Cyclooctadien-(1,5)

3,6 g reinen Cyclooctadiens wurden mit 2 g 2proz. Pd-$BaSO_4$ in 20 ccm abs. Äther in der Schüttelbirne mit Elektrolyt-Wasserstoff ohne Überdruck hydriert. Während ein Mol Wasserstoff unter Erwärmung schnell (1 Stunde) verschwindet, wird das 2. Mol trotz Zugabe frischen Katalysators viel langsamer (8 Stunden) aufgenommen. Dann kommt die Hydrierung zum Stillstand, die Substanz ist gegen Brom gesättigt. Das Reaktionsprodukt ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 148° $n_D^{20} = 1{,}4880$ und Erstarrungspunkt 10°,2, also fast reines Cyclooctan.

Die Schmp.-Differenz von 4° gegenüber der höchsten Literaturangabe würde bereits durch Beimengung von 1,6% einer Verunreinigung gleichen Molekulargewichts erklärt werden können, da nach unseren Feststellungen die molekulare Gefrierpunktsdepression des Cyclooctans 26° beträgt.

Dimeres 2,3-Dimethylbutadien

150 ccm = 110 g Dimethylbutadien werden mit 3 g Hydrochinon unter Stickstoff im $^1/_2$-Liter-Autoklaven innerhalb 15 Minuten auf rund 200° erhitzt. Nach 2stündigem Verweilen bei dieser Temperatur entfernt man die Heizung und kühlt mit Preßluft. Nach dem Öffnen enthält der Autoklav eine farblose Flüssigkeit; das Hydrochinon ist wieder auskristallisiert. Man entfernt es durch Ausschütteln mit Wasser, trocknet über $CaCl_2$ und destilliert i. V.:

Sdp. = 90—100°/17 mm
50 g = 45,5% Dimere $n_D^{20} = 1{,}4811$
15 g = 13,6% zäher brauner Rückstand.

Die dimere Fraktion zerfällt bei der Feindestillation in der 1-m-Drehband-Kolonne in zwei Komponenten vom

Sdp. 92°,0/19,5 mm $n_D^{20} = 1{,}4804$ und
Sdp. 97°,5/19,5 mm $n_D^{20} = 1{,}4880$.

Die höhere Fraktion machte 5,2% des gesamten Dimeren aus. Die Differenz in den Siedepunkten und den Brechungsindices zwischen 6-Ring und 8-Ring wird durch die mehrfache Methylsubstitution offenbar stark vermindert.

Ozonspaltung von 1,2,5,6-Tetramethyl-cyclooctadien-(1,5)

Etwa 1,5 ccm der höhersiedenden Komponenten wurden in 20 ccm $CHCl_3$ bei —20° ozonisiert. Nach Wegsaugen des Lösungsmittels i. V. und Zersetzen des zurückbleibenden Ozonids durch 3stündiges Kochen mit 50 ccm Wasser am Rückflußkühler gab man 8 g p-Nitrophenylhydrazin in 50 ccm 2 n HCl zu. Am nächsten Morgen filtrierte man das ausgefallene Hydrazon ab, wusch mit Wasser und trocknete im Vakuumexsikkator.

Rohprodukt 5,2 g braunes Pulver. Schmp. 170—180°. Durch zweimaliges Auskochen mit je 100 ccm Äther, weiteres zweimaliges Auskochen mit je 100 ccm Äthanol verliert es die Hälfte des Gewichtes. Der Schmelzpunkt steigt auf 195—208°. Nach 2maligem Umkristallisieren des Hydrazons aus Aceton-Wasser wird der Schmp. konstant 214—215°, wie für Acetonylaceton-bis-p-nitrophenylhydrazon zu fordern. Der Mischschmp. mit einem über Diacetylbernsteinsäureester hergestellten Vergleichsmaterial ergab keine Depression.

II. Das (Willstättersche) labile Cyclooctadien-(1,5)

1. Pseudopelletierin (IIa)

Da sich Glutardialdehyd in reiner Form nur bei schnellem Arbeiten mit kleinsten Mengen ohne Polymerisationserscheinungen handhaben läßt, wurden die Schöpfschen Bedingungen für größere Ansätze so modifiziert, daß sich die Isolierung des Glutardialdehyds vermeiden ließ. Diese Abänderung stellt nur eine Kompromißlösung zur Herstellung möglichst großer Tagesausbeuten dar, da sich die von Schöpf angegebenen guten Einzelausbeuten so nicht erreichen lassen. 25 g Cyclopenten werden in 300 ccm reinem Methylacetat bei —60° ozonisiert. Dauer knapp 6 Stunden. Während man 1 g Pd-$BaSO_4$-Kontakt (2proz.) (oder Pt-Schwarz) unter 100 ccm Methylacetat vorhydriert, bringt man die Ozonidlösung auf +10° und bläst kurz Stickstoff hindurch. Das ist wichtig.

da nur so bei der anschließenden Hydrierung die Kontakte aktiv bleiben. Nun läßt man unter Rühren und Eiskühlung die Ozonidlösung so zu dem Pd-Kontakt unter H_2 zutropfen, daß die Reaktionstemperatur zwischen $+10°$ und $+15°$ bleibt. Die H_2-Aufnahme beträgt durchschnittlich 5,5—6 l in 2—3 Stunden, d. h. ~ 75% d. Th.

Inzwischen hat man 50 g Acetondicarbonsäure in 500 ccm H_2O, 30 g Methylaminhydrochlorid in 300 ccm H_2O, 17,5 g $Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$ und 8,4 g KH_2PO_4 in 100 ccm H_2O gelöst und vermischt. Unter Umschütteln gibt man die Glutardialdehyd-lösung in Methylacetat zu, wobei eine homogene Mischung entsteht. Man läßt 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen, entfernt den Hauptteil des Methylacetats durch Abdestillieren aus der sauren Lösung und extrahiert nach Zugabe von genügend Lauge 2 Tage lang mit Äther im Schacherl-Apparat. Nach Verdampfen des Äthers erhält man ~ 18 g kristallines, braunes Rohprodukt, was etwa 50% d. Th., bezogen auf Glutardialdehyd, entspricht. — Durch vielfache Wiederholung der Operation erhielten wir schließlich 296 g farbloses destilliertes Pseudopelletierin vom $Sdp._{0.5} = 67°$ und Schmp. 48°.

2. *1-Dimethylamino-cycloocten-(4) (des-Dimethyl-granatanin)* (III)

Den Angaben von Willstätter, Veraguth und Waser ist nichts hinzuzufügen. Jedoch führten wir die Spaltung der quartären Base aus N-Methyl-granatanin[55]) i. V. durch, wobei zwei auf —20° bzw. —80° gekühlte Vorlagen zwischen Pumpe und Reaktionsgefäß geschaltet waren.

Wir erhielten so 84% d. Th. des gewünschten *des*-Dimethyl-granatanins, und nur 8% der Ausgangsbase wurden zurückgewonnen. Willstätter und Mitarbeiter erhielten ohne Vakuum etwa gleiche Anteile der zwei Basen (über Salze des *des*-Dimethylgranatanins s. allg. Teil). Die Base bleibt bei mehrtägigem Stehen mit Phenylazid unverändert.

3. *Labiles Cyclooctadien-(1,5)*

Wir verfuhren genau nach den Angaben der mehrfach genannten Autoren, arbeiteten aber bei der Basenspaltung i. V. und erhielten 77% d. Th. des Cyclooctadiens. Die nebenbei zurückgebildete Base wurde gesammelt und später erneut gespalten.

Der labile Kohlenwasserstoff riecht sehr durchdringend, ähnlich wie Benzolsulfochlorid. Er wurde zur Bestimmung seiner physik. Konstanten 3mal im Hochvakuum praktisch bei Zimmertemperatur über etwas Kalium-Natrium-Legierung in eine tiefgekühlte Vorlage destilliert und dann sofort untersucht.

Willstätter und Veraguth geben ebensowenig wie Harries die Konstanten des Kohlenwasserstoffs an.

Wir fanden: Schmp. —62° (Alkoholthermometer).

---

[55]) Die Umwandlung des Ketons Pseudopelletierin in das N-Methyl-granatanin erfolgt am besten durch katalytische Hydrierung zum sek. Alkohol (N-Methyl-granatolin), Wasserabspaltung und nochmalige Hydrierung (vgl. Cope und Overberger[19])), und nicht durch elektrolytische Reduktion nach Tafel, wie sie Willstätter und Veraguth ursprünglich angewandt haben.

$d_4^{20} = 0{,}8735$; $n_\alpha^{20} = 1{,}48940$; $n_{He}^{20} = 1{,}49332$; $n_\beta^{20} = 1{,}50213$; $n_\gamma^{20} = 1{,}50963$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	35,74	35,99	0,79	1,25
Ber.	35,78	36,01	0,75	1,20
EM	−0,04	−0,02	+0,04	+0,05
$E\Sigma$	−0,04	−0,02	+5%	+4%

Bereits während der etwa 10 Minuten dauernden Messung im Pulfrich-Refraktometer verschieben sich die Linien systematisch um wenige Minuten.

Das Präparat wurde unmittelbar nach der Messung der Konstanten wieder auf —80° abgekühlt und in Trockeneis aufbewahrt. Für die Aufnahme der Ramanspektren wurde das labile Cyclooctadien in einer verschmolzenen, nur aus Glas bestehenden Apparatur in ein geeignetes Belichtungsröhrchen unter Tiefkühlung im Hochvakuum hineindestilliert und das Röhrchen abgeschmolzen. Das so vorbereitete Röhrchen blieb bis unmittelbar vor der Aufnahme in Trockeneis und wurde nach kurzem Anwärmen auf Zimmertemperatur zur Beseitigung eines äußerlichen Feuchtigkeitsbeschlags in der von Goubeau[56]) beschriebenen Tiefkühlapparatur belichtet. Bei der Füllung muß jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen werden, da das Präparat sich sonst beim Abkühlen trübt.

Nach Beendigung der Raman-Aufnahme zeigte das wieder kurz angewärmte und aus dem Röhrchen entfernte Präparat exakt den gleichen Brechungsindex und den gleichen Schmp. (—62°) wie vor der Aufnahme.

Ozonspaltung des labilen Cyclooctadiens

12 g labiles Cyclooctadien (nicht destilliertes Rohprodukt) werden unmittelbar nach der Darstellung in 150 ccm Methylacetat ozonisiert, mit 100 ccm Eisessig + 50 ccm 70proc. Peressigsäure versetzt, i. V. vom Methylacetat befreit und nach Zusatz von weiteren 20 ccm der gleichen Peressigsäure 12 Stunden auf 60° erwärmt. Weitere Aufarbeitung wie oben beim stabilen Isomeren angegeben. Erhalten: 20,0 g kristalliner Rohbernsteinsäure von etwas unscharfem Schmp. 160—172°. Nach der Veresterung mit Diazomethan ergibt die Feindestillation das Bild der Kurve III, Fig. 1 des allgemeinen Teils.

Aus 5 g der konstanten Bernsteinsäure-dimethylester-Fraktion stellten wir durch Kochen mit konz. HCl und Eindampfen 4,2 g Bernsteinsäure vom Schmp. 182—184° her (Mischprobe).

Labiles Cyclooctadien-(1,5) und Phenylazid

Gibt man labiles Cyclooctadien zu einem Überschuß von Phenylazid in Äther, so tritt Reaktion unter Aufsieden des Äthers ein und nach einer Minute beginnt die Kristallisation des Additionsproduktes. Beim Zusammengeben der unverdünnten Komponenten ist die Reaktion so heftig (Zischen!), daß man nur unreine Produkte erhält.

[56]) B. 81, 287 (1948).

Nach 2maligem Umkristallisieren aus Petroläther weiße Blättchen vom Schmp. 102—103° (korr.), (bei Aufbewahrung zersetzt sich die Substanz in wenigen Wochen).

$C_{14}H_{17}N_3$ Ber. N 18,5 Gef. N 18,4

Dimeres Cyclooctadien

Beim Stehen bei Zimmertemperatur unter Luftabschluß beginnen die Präparate des labilen Diens nach etwa 24 Stunden zu kristallisieren, und innerhalb einiger Tage ist alles in eine feste Masse, vornehmlich das feste Dimere (Willstätter und Veraguth) umgewandelt. Die Dimerisation wird durch Methylenblau nicht verhindert. Das Dimere läßt sich vom gleichfalls entstandenen Polymeren durch Äther trennen. Es reagiert nicht mit Phenylazid. Seine weitere Untersuchung ist geplant.

III. Die Umwandlung des stabilen Cyclooctadiens in das labile und in Cyclooctadien-(1,4); Cyclooctadien-(1,3)

1-Bromcycloocten-(4) (cis)

25 ccm = 22,05 g stabiles Cyclooctadien-(1,5) werden mit 45 g Eisessig-Bromwasserstoff (34%) in einer Schlifflasche zunächst unter Kühlung mit Leitungswasser 1 Stunde lang von Hand und dann noch über Nacht auf der Maschine geschüttelt. Man gießt die beinahe homogen gewordene Mischung in Eiswasser ein, äthert aus, wäscht mit Sodalösung und trocknet über $CaCl_2$. Die Vakuumdestillation ergibt neben etwas unverändertem Octadien und wenig höhersiedendem Dibromcyclooctan 29,05 g = 75,8% d. Th. des 1-Bromcyclooctens-(4).

Sdp.$_{18}$ = 96—98° n_D^{20} = 1,5198, $C_8H_{13}Br$ Ber. Br 42,30 Gef. Br 42,45

Mit Magnesiumspänen in absol. Äther gibt das Bromcycloocten nach Anätzen des Magnesiums mit Äthylbromid in mäßiger Ausbeute eine Grignard-Verbindung aus der mit CO_2 30,6% d. Th. der öligen Cycloocten-(4)-carbonsäure-(1) zu gewinnen ist. p-Bromphenacylester: Schmp. 120—121°.

$C_{17}H_{19}O_3Br$ Ber. C 58,4 H 5,5 Br 22,8
Gef. » 58,4 » 5,5 » 22,9

1-Dimethylamino-cycloocten-(4) (cis)

Man erhitzt 53 g Bromcycloocten-(4) mit 35 g Dimethylamin in 350 ccm trockenem Benzol 40 Stunden im Autoklaven auf 110—120°. Man zieht dann die basischen Anteile mit verd. HCl aus, macht alkalisch und isoliert mit Äther. Man erhält 9,6 g Dimethylaminocycloocten = 22,4% d. Th. Sdp.$_{20}$ = 93—95°, n_D^{20} = 1,4820, farbloses Öl mit dem charakteristischen Geruch des *des*-Dimethylgranatanins.

Pikrat (in feuchter ätherischer Lösung ausgefällt und 2mal aus Methanol umkristallisiert). Schmp. 178—179° (korr.).

$C_{16}H_{22}O_7N_4$ Ber. C 50,3 H 5,8 N 14,7
Gef. » 50,35 » 6,0 » 15,0

Im Gemisch mit dem Pikrat des *des*-Dimethylgranatanins aus Pseudopelletierin (Schmp. 171,5°) schmilzt das Pikrat bei 172—175°. Die gleich schmelzenden Platindoppelsalze geben ebenfalls keine Depression. Schmp. 194—196° Zers. (korr.).

Labiles Cyclooctadien aus N-Dimethylamino-cycloocten-(4) *(cis)*

2,3 g N-Dimethylamino-cycloocten-(4) werden in Jodmethylat verwandelt und in der oben beschriebenen Weise zum Cyclooctadien abgebaut. Mit Phenylazid läßt sich 0,62 g des für das labile Cyclooctadien charakteristischen Adduktes vom Schmp. 102—103° (korr.) isolieren und durch Mischschmelzpunkt identifizieren. Ein in gleicher Weise mit der gleichen Menge *des*-Dimethylgranatanins durchgeführter Versuch verlief ebenso und gab auch die gleiche Ausbeute an Phenylazid-Additionsprodukt.

Cyclooctadien-(1,4)

Aus der von den basischen Anteilen befreiten benzolischen Lösung von der Darstellung des 1-Dimethylaminocyclooctens-(4) destilliert man an einer Kolonne das Benzol ab. Der Rückstand besteht aus zwei Fraktionen, die im gewöhnlichen Destillierkolben bei 38—56° (23 mm) und 98—106° sieden. Die zweite Fraktion ist unverändertes 1-Bromcycloocten-(4). Die erste (8,2 g = 27%) enthält neben etwas Benzol die durch HBr-Abspaltung gebildeten Kohlenwasserstoffe (insgesamt wurden in diesem Versuch zusammen mit dem Dimethylamino-cyclooctan 76% des eingesetzten Materials wiedergefunden).

Die 8,2 g Kohlenwasserstoffe wurden in der weiter oben beschriebenen Weise der Ozonspaltung unterworfen und in die Dimethylester der Dicarbonsäuren umgewandelt. Erhalten wurden 10 ccm Ester, die (s. Fig. 7b) an der Drehband-Kolonne in 4,8 ccm Bernsteinsäureester und 5,2 ccm Glutarsäureester zerlegt wurden. Die Ester geben beim Kochen mit Salzsäure und Eindampfen die reinen Säuren (Mischproben). Bei der Auswertung der Kurve der Fig. 7b muß man Dichten und Molgewichte der Ester sowie den Umstand berücksichtigen, daß Cyclooctadien-(1,5) 2 Mole Bernsteinsäure, das 1,4-Derivat nur 1 Mol Glutarsäure liefert. Man kommt dann auf ein Mengenverhältnis von 34% 1,5 und 66% 1,4.

Zum gleichen Ergebnis führt die unmittelbare Trennung des Kohlenwasserstoffgemischs, das uns aus weiteren Versuchen in einer Menge von insgesamt 40 g zur Verfügung stand, an einer 1-m-Drehband-Kolonne. Die Destillierkurve zeigt Fig. 7a. Zur Bestimmung der Konstanten des Cyclooctadiens-(1,4) diente die konstant siedende Kernfraktion der niedriger siedenden Komponente:

$d_4^{20} = 0{,}8754$; $n_\alpha^{20} = 1{,}48596$; $n_{He}^{20} = 1{,}48950$; $n_\beta^{20} = 1{,}48463$; $n_\gamma^{20} = 1{,}48056$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	35,45	35,67	0,74	1,16
Ber.	35,78	36,01	0,75	1,20
EM	− 0,33	− 0,34	− 0,01	− 0,04
EΣ	− 0,31	− 0,32	− 1,3%	− 3%

Weitere Konstanten s. Tab. Seite 28.

C_8H_{12} Ber. C 88,9 H 11,1
Gef. » 89,0 » 11,0

Der Kohlenwasserstoff reagiert nicht spontan mit Phenylazid.

Cyclooctadien-(1,3)

Zunächst wird 1-Bromcycloocten-(2) aus *cis*-Cycloocten und Brom-succinimid zweckmäßig bei Gegenwart von etwas Benzoylperoxyd in CCl_4 dargestellt. Ausbeute 47% d. Th. $Sdp._{0,7}$ 48—51°.

$C_8H_{13}Br$ Ber. Br 42,3 Gef. Br 42,2

Die Bromwasserstoffabspaltung mit Collidin oder Chinolin oder dergleichen geht merklich schwerer als in den früher beschriebenen Fällen[57]). Mit Collidin war die Abspaltung auch nach 3 Stunden bei 170° noch nicht beendet, und es mußte dann die Behandlung mit dem Destillationsnachlauf wiederholt werden. Die optimalen Bedingungen liegen noch nicht fest.

$d_4^{20} = 0{,}8690$; $n_\alpha^{20} = 1{,}48921$; $n_{He}^{20} = 1{,}49304$; $n_\beta^{20} = 1{,}50252$; $n_\gamma^{20} = 1{,}51039$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	35,97	36,20	0,82	1,31
Ber.	35,78	36,01	0,75	1,20
EM	+0,19	+0,19	0,07	0,11
EΣ	+0,18	+0,18	+9%	+9%

Übrige Eigenschaften s. Tab. S. 28.

C_8H_{12} Ber. C 88,9 H 11,1
Gef. » 88,9 » 11,1

Das Cyclooctadien-(1,3) reagiert nicht spontan mit Phenylazid.

Partielle Reduktion des Cyclooctadiens-(1,3)

2,16 g = 0,02 Mol Cyclooctadien-(1,3); 5,4 g = 0,05 Mol N-Methylanilin und 0,35 g = 0,05 Mol Lithiumschnitzel werden in einer Stickstoff-Röhre mit abs. Äther auf insgesamt 40 ccm aufgefüllt und abgeschmolzen. Nach eintägigem Schütteln auf der Maschine hat sich der größte Teil des Lithiums gelöst. Man öffnet und bestimmt die Alkalität: 1,07 n statt theoretisch 1,00 n. Die Aufarbeitung ergibt 2,05 g Kohlenwasserstoff, der nicht spontan mit Phenylazid reagiert. Die Ozon-Peressigsäure-Spaltung liefert in fast 90proz. Ausbeute Korksäure. Es hat sich also quantitativ *cis*-Cycloocten gebildet. Mit Natrium und Methylanilin tritt analog keine Reaktion ein.

Cyclooctadien-(1,3) und Maleinsäureanhydrid

1,24 g Cyclooctadien-(1,3) werden mit 50% Überschuß an Maleinsäureanhydrid unter Stickstoff mit etwas Hydrochinon eingeschmolzen und 2 Stunden auf 160—165° erhitzt. (Beim Zusammengeben der Komponenten trat Gelbfärbung auf.) Anreiben mit Petroläther liefert nach dem Erkalten 2,5 g eines weißen Pulvers, das in vielen organischen Lösungsmitteln unlöslich, jedoch in heißem Aceton löslich ist. Beim vorsichtigen Anspritzen der Lösung mit Wasser fielen Öle aus, die allmählich wieder erstarrten. Das weiße Pulver sublimierte nicht im Hochvakuum bis zu einer Badtemperatur von über 170°. Es hatte sich also Heteropolymerisat gebildet.

$(C_{12}H_{14}O_3)_n$ Ber. C 66,6 H 6,5
Gef. » 65,9 » 6,6

[57]) Vgl. A. 551, 113—14 (1942).

Verschiedene Versuche, durch Erhitzen von *cis*-Cyclooctadien-(1,3) mit Maleinsäureanhydrid in Lösungsmitteln unter Zusatz von Inhibitoren das echte gewünschte Dien-Addukt zu erhalten, waren erfolglos.

IV. Die stereoisomeren Cyclooctene

cis-Cycloocten. Über diesen Kohlenwasserstoff ist hier nicht viel Neues zu berichten. Er ist schon mehrfach in der Literatur beschrieben. Wir haben ihn hergestellt durch Wasserabspaltung aus Cyclooctanol mit β-Naphthalinsulfosäure, durch partielle katalytische Hydrierung von stabilem und labilem Cyclooctadien, aus Cyclooctadien-(1,3) mit Lithium und Methylanilin.

Die Rohprodukte von partiellen katalytischen Hydrierungen können grundsätzlich durch Feindestillation von den Diolefinen und Spuren gebildeten Cyclooctans befreit werden. Zur Bestimmung der unten aufgeführten Konstanten diente ein feinfraktioniertes Präparat aus Cyclooctanol. Der ziemlich hoch liegende (—12°) Schmp. wurde von uns erstmals beobachtet.

$d_4^{20} = 0{,}8472$; $n_\alpha^{20} = 1{,}46785$; $n_{He}^{20} = 1{,}47061$; $n_\beta^{20} = 1{,}47773$; $n_\gamma^{20} = 1{,}48313$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	36,12	36,30	0,65	1,01
Ber.	36,28	36,48	0,66	1,06
EM	− 0,16	− 0,18	− 0,01	− 0,05
EΣ	− 0,145	− 0,164	− 1,5%	− 5%

Zur chemischen Charakterisierung dient zweckmäßig das mit Benzopersäure hergestellte Oxyd, für das wir den Schmp. 53° fanden. Die höchste bisherige Literaturangabe ist 45°. Das Oxyd gibt beim Erwärmen mit 0,03 n H_2SO_4 (25 Stunden 100°) das ölige Glykol, dessen bis-Phenylurethan bei 182—183° (166—167° nach Godchot und Cauquil[58])) schmilzt.

$C_{22}H_{26}O_4N_2$ Ber. C 69,2 H 6,8 N 7,3
Gef. » 69,3 » 6,8 » 7,3

Das Phenylazid-Additionsprodukt, wie von Alder und Stein[59]) beschrieben, hat einen Schmp. von 87°.

trans-Cycloocten. Das als Ausgangsmaterial notwendige Trimethylcyclooctylammoniumjodid kann man leicht über das aus den in verschiedener Weise darzustellenden Präparaten des 1-Dimethylamino-cyclooctens-(4) durch katalytische Hydrierung zu erhaltenden Dimethylaminocycloocten herstellen. Die rationellste Darstellung größerer Mengen geht vom Cyclooctanon aus.

42 g Cyclooctanon werden mit 50 g Methylamin in 160 ccm abs. Methanol und 7 g Raney-Ni bei 100—120° unter 80 Atm. 18 Stunden lang hydriert. Das Reaktionsprodukt kocht man zur Vertreibung des überschüssigen Methylamins

[58]) C. r. 192, 963 (1931).
[59]) A. 501, 41 (1933).

unter Rückfluß, neutralisiert mit HCl und dampft i. V. zur Trockne. Den Rückstand löst man in Wasser und scheidet das entstandene Cyclooctyl-methylamin mit Alkali ab. Ausäthern, Trocknen, Vakuumdestillation:

$$37\ g = 77{,}8\% \quad Kp_{18} = 84—86° \quad n_D^{20} = 1{,}4766.$$

55,8 g Cyclooctyl-methylamin werden in 300 ccm abs. Methanol unter Kühlung mit 56,2 g Jodmethyl versetzt. Nach einiger Zeit gibt man die gleiche Menge Jodmethyl (1 : 1 mit abs. Methanol verdünnt) abwechselnd mit 22,2 g KOH in 100 ccm abs. Methanol zu und beläßt einige Stunden bei Zimmertemperatur. Dann gibt man noch einmal die eben erwähnte Menge Jodmethyl und methanol. KOH zu und kocht bis zum Eintritt neutraler Reaktion auf dem Wasserbad. Nach Abdestillieren des Methanols löst man in wenig Wasser und gießt in starke NaOH-Lösung ein, wobei das quartäre Jodid ausfällt. Das Salz wird abfiltriert, aus Aceton umkristallisiert und getrocknet.

Ausbeute 120 g (100%, noch etwas KJ-haltig).

Diese 120 g Cyclooctyltrimethylammoniumjodid werden in bekannter Weise mit Silberoxyd entjodet und die freie quartäre Base nach Eindampfen der Lösung i. V. der Wasserstrahlpumpe bei 140—160° gespalten. Man erhält 26,7 g = 62,3% des Kohlenwasserstoffs, Sdp. 50°, $n_{20}^{D} = 1{,}4742$. Der Siedepunkt unter Normaldruck ist wegen der eintretenden Polymerisation nicht exakt zu bestimmen. Er differiert aber um höchstens $\pm$ 0,2° von dem des *cis*-Cyclooctens. Erstarrungspunkt —59°. Auch wenig *cis*-Cycloocten ergibt, mit viel *trans*-Produkt gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

$d_4^{20} = 0{,}8483$; $n_\alpha^{20} = 1{,}47149$; $n_{He}^{20} = 1{,}47445$; $n_\beta^{20} = 1{,}48169$; $n_\gamma^{20} = 1{,}48735$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	36,365	35,56	0,675	1,045
Ber.	36,28	36,48	0,66	1,056
EM	+0,085	+0,08	+0,015	−0,011
EΣ	+0,077	+0,073	+2,5%	−1%

Geruch ähnlich dem des labilen Cyclooctadien-(1,5), aber schwächer. Kocht man *trans*-Cycloocten unter Rückfluß, so beobachtet man starkes Schäumen und nach 5 Minuten ist n_{He}^{20} auf 1,4769 gestiegen.

In ein Reagensglas unter N_2 eingeschmolzen, verwandelt sich der leichtfl. Kohlenwasserstoff durch 2stündiges Erhitzen auf 150° in ein sehr hochviskoses Öl. Diese Polymerisation in der Wärme kann durch Zusatz von Hydrochinon oder sog. „lösl. Methylenblau“[59a]) vollständig unterdrückt werden.

Der Kohlenwasserstoff wird weder durch Bestrahlung mit UV-Licht noch durch Berührung mit Pd-$BaSO_4$-Kontakt (2proz.) umgelagert.

Umlagerung von *trans*- in *cis*-Cycloocten

Erhitzt man 5 g *trans*-Cycloocten mit 100 mg Hydrochinon und 100 mg β-Naphthalinsulfosäure unter N_2 in einem abgeschmolzenen Reagensglas 1½ Stunde auf 150°, so reagiert das entstandene Produkt nicht mehr spontan mit Phenylazid. Es siedet bei 143—144°; $n_D^{s°} = 1{,}4692$ (genau wie bei Cycloocten aus Cyclooctanol durch Abspaltung mit Sulfosäuren) und gibt bei der Ozonspaltung glatt Korksäure (Mischschmp.), ist also einwandfrei *cis*-Cycloocten.

[59a]) Vgl. S. 208.

trans-Cycloocten und Phenylazid

Gibt man 0,5 ccm *trans*-Cycloocten und 0,6 ccm Phenylazid zusammen, so erwärmt sich die Mischung in 1½ Minuten von Zimmertemperatur auf 88° und kristallisiert beim Abkühlen fast vollständig. Nach 2 Stunden hinterläßt die Mischung im Hochvakuum bei schwach erhöhter Temperatur 0,58 g = 65,5% des Dihydrotriazols.

Umkristallisieren aus Petroläther: Schmp. 110—111° (korr.), weiße Blättchen.

$C_{14}H_{19}N_3$ Ber. C 73,4 H 8,3 N 18,3
Gef. » 73,2 » 8,4 » 18,7

Die Substanz ist nur wenige Tage haltbar.

trans-Cyclooctenoxyd. 4,3 g *trans*-Cycloocten und 8,5 ccm 0,95 n Benzopersäure in $CHCl_3$ werden 2 Stunden bei 0° aufbewahrt und dann aufgearbeitet.

3,0 g Sdp. 75—78° EP = —24°

Durch Zusatz von 10% *cis*-Cyclooctenoxyd (Schmp. +53°) steigt der EP auf —15°, es tritt also keine Depression auf (Mischkristallbildung). Nach der Analyse enthält das Produkt etwas zuviel Sauerstoff. Es scheint eine leichte Überoxydation eingetreten zu sein.

Die in gleicher Weise wie beim *cis*-Cyclooctenoxyd (s. Seite 37) durchgeführte Hydrolyse ergab kein mit Phenylisocyanat charakterisierbares Diol.

Deshalb wurden 5,8 g *trans*-Oxyd mit 70 ccm H_2O im V2A-Autoklaven 4 Stunden auf 120° erhitzt, wobei jedoch keine sichtbare Verminderung der Ölschicht festzustellen war. So wurde das Erhitzen nach Zusatz von 2 ccm 2 n H_2SO_4 15 Stunden bei 170—180° fortgesetzt. Auch hier waren noch immer 2,5 g Öl (unzersetzt?) auf der wässerigen Schicht, die bei der Aufarbeitung kein Diol ergab. Auch die Ölschicht enthielt kein Diol, da sie bereits bis 80°/17 mm Hg vollständig überdestillierte. Sie besteht wohl aus nicht hydrolysiertem, evtl. isomerisiertem *trans*-Cyclooctenoxyd.

Die Cyclooctene und Brom

cis-Cycloocten gibt mit Brom in Chloroform glatt das schon bekannte Dibromid, das sich mit Magnesium in Äther glatt wieder zum *cis*-Cycloocten entbromen läßt.

trans-Cycloocten entfärbt bei 0° in Chloroform gleichfalls 1 Mol Brom. Das Ergebnis der Aufarbeitung deutet aber auf einen wenig glatten Reaktionsverlauf hin. Denn die Ausbeute an Dibromid beträgt nur 30%, und es entstehen nebenher durch spontane HBr-Abspaltung erhebliche Anteile von Monobromderivaten. Das Dibromid — $Kp_{0,1}$ 98—104° — läßt sich nicht wieder zum *trans*-Cycloocten entbromen.

Die Reaktion des *trans*-Cyclooctens mit Bromsuccinimid ist heftig. Sie verläuft aber nicht einfach.

V. Versuche mit Cyclo-octatetraën

1. Übergang von stabilem Cyclooctadien-(1,5) in Cyclooctatetraën

Zu 40 g Cyclooctadien-(1,5) in 400 ccm $CHCl_3$ läßt man bei —15° unter Rühren 118,5 g = 37,8 ccm Brom in weiteren 400 ccm $CHCl_3$ zutropfen. Die übliche Aufarbeitung ergibt 153,5 g = 96,9% eines dunklen zu einem dicken Brei erstarrenden Produkts, aus dem man durch Verreiben mit

Petroläther und Absaugen 80,6 g = 50,9% eines festen Tetrabromids erhalten kann. Dieses zeigt auch nach Sublimieren im Hochvakuum bei 120° Badtemperatur und zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol immer noch den unscharfen Schmp. 105—124° und stellt wohl ein Gemisch von *cis-trans*-Isomeren des 1,2,5,6-Tetrabrom-cyclooctans dar.

$C_8H_{12}Br_4$ Ber. Br 74,7 Gef. Br 74,0

Entbromung des Tetrabromids mit Magnesium in Äther gibt das stabile Cyclooctadien-(1,5) zurück.

Bis-Dimethylamino-cyclooctadien. 120 g Tetrabromcyclooctan und 138 ccm Dimethylamin werden in 400 ccm trockenem Benzol 15 Stunden auf 105° erhitzt. Die Benzollösung wird mit verd. HCl ausgezogen. Hieraus setzt man mit Alkali die Basen in Freiheit und nimmt in Äther auf. Die Vakuumdestillation ergibt 12 g = 22,6% vom Sdp. 110—115°.

Cyclooctatetraën. Das eben erhaltene Bis-Dimethylamino-cyclooctadien wird durch erschöpfende Methylierung, von der Art wie sie Willstätter und Waser[60]) beim Abbau des analogen Produkts aus natürlichen Rohstoffen beschrieben haben, zu Cyclooctatetraën abgebaut. Es wurden wenige Tropfen einer gelben Flüssigkeit erhalten, die beim Kochen mit Maleinsäureanhydrid in Chlorbenzol ein Addukt geben, das nach Sublimation im Hochvakuum bei 140° den Schmp. 164—166° zeigt. Es gab mit einem aus Reppeschen Cyclooctatetraën hergestellten Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression.

2. *Stufenweise Reduktion des Cyclooctatetraëns*

Für die folgenden Versuche diente teils ein nach Reppes Vorschrift von uns selbst hergestelltes Cyclooctatetraën, teils ein Präparat, das uns Herr Reppe in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hatte. Wir destillierten die Produkte zunächst i. V. (Sdp. 59°,9/47 mm) bei Verdünnung mit dem gleichen Volumen Dekalin und unter Zusatz von etwas Pyrogallol am 1-m-Drehband und brachten sie so mühelos auf den Schmp. —6°. Wir bestimmten folgende Konstanten:

$d_4^{20} = 0{,}9194$; $n_\alpha^{20} = 1{,}53273$; $n_{He}^{20} = 1{,}53812$; $n_\beta^{20} = 1{,}55201$;

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$
Gef.	35,11	35,41	1,06
Ber.	34,785	35,075	0,932
EM	+0,325	+0,335	+0,128
EΣ	+0,31	+0,32	+12%

Weitere Konstanten s. Tab. Seite 28.

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von 5,76° ergab sich aus den Messungen: 72,3 bzw. 117,1 mg Naphthalin in 1,349 g bzw. 1,317 g Cyclooctatetraën, Δ = 2,4 bzw. 4°,0. Die Konstante ist der des Benzols (5,1°) sehr ähnlich.

[60]) B. 44, 3442 (1911).

Cyclooctatetraën mit Natrium und Methylanilin

12 g Cyclooctatetraën werden mit 11 g Natriumstaub und 55 ccm Methylanilin in einer Stickstoffröhre mit absol. Äther auf 500 ccm aufgefüllt. Man schüttelt unter gleichzeitiger Kühlung mit Leitungswasser. Bereits 10 Minuten nach dem leicht erkennbaren Einsetzen der Reaktion (blanke Na-Oberfläche, merkliche spontane Erwärmung) ist die für 2 Atome Na zu berechnende Normalität erreicht. Sie ändert sich dann nur noch wenig und in dem Tempo der Umlagerung des primären bicyclischen Reaktionsproduktes in Cyclooctatrien. Man trennt unter Stickstoff vom Natriummetall, zersetzt die Lösung mit Methanol und anschließend mit Wasser unter Eiskühlung und hat dann folgende Möglichkeiten:

a) Wegnahme des Methylanilins mit verd. Schwefelsäure und Isolierung des Reaktionsproduktes ohne weitere Vorsichtsmaßregel, Kochen des Ätherrückstandes für etwa ½ Stunde unter Rückfluß und anschließende Destillation (Sdp. 146—147°), Ergebnis: Cyclooctatrien-(1,3,5).

Der Kohlenwasserstoff gibt das auch von Reppe beschriebene Additionsprodukt an Maleinanhydrid vom Schmp. 144—145° und läßt sich mit Natrium und Methylanilin in Äther in der oben angegebenen Weise glatt in das Cyclooctadien-(1,3), wie es weiter vorn beschrieben wurde, überführen. Identifizierung durch die Konstanten und sein charakteristisches Verhalten gegenüber Benzopersäure (vgl. Fig. 9) weiter reduzierbar durch Lithium und Methylanilin in Äther zum Cycloocten.

b) Bei vorsichtiger Wegnahme des Methylanilins aus ätherischer Lösung mit Säure unter Tiefkühlung und Absaugen des Äthers ohne Erwärmung und Vermeidung der Destillation wird man unzweifelhaft ein im wesentlichen reines Bicyclo-(0,2,4)-octadien-(3,7) (S. 23 f.) erhalten können, und dies wird dann bei der Hydrierung vorzüglich Bicyclo-(0,2,4)-octan geben müssen. Wir sind zunächst einen anderen Weg gegangen: Wir haben nach der Beseitigung des Alkalis und dem Wegsaugen des Äthers bei tiefer Temperatur direkt den Rückstand (einschl. Methylanilin) an der 1-m-Drehband-Kolonne i. V. (37mm) destilliert. Konstant bei 51°, 6° gingen 12 g (aus 24 g Cyclooctatetraën) über, dann steigt der Siedepunkt infolge der allmählichen Umlagerung laufend bis gegen 56° an. Bei geeignetem Schnitt der ersten Fraktion gelingt es, praktisch reines Bicyclo-(0,2,4)-octadien-(3,7) (S. 23 f.) zu erhalten:

C_8H_{10} Ber. C 90,57 H 9,43
Gef. » 90,70 » 9,40

Die Substanz reagiert in der Kälte nicht mehr mit Natrium und Methylanilin in Äther. Sie ist aber sehr stark autoxydabel und nimmt an der Luft in wenigen Tagen genau 1 Mol Sauerstoff auf, wobei sie in ein braunes Harz übergeht. Mit Phenylazid keine Reaktion. Verhalten beim Erhitzen siehe allgemeiner Teil, ebenso die Hydrierung (mit Pt-schwarz in Äther, 2—3 Stunden Eiskühlung) und Identifizierung der beiden Hydrierungsprodukte als Bicyclo-(0,2,4)-octan und Cyclooctan. Überdies Analyse des Bicyclooctans (C_8H_{14} Ber. C 87,18 H 12,82 Gef. C 87,18 H 12,86, C_8H_{16} würde C 85,9 H 14,1 zeigen müssen).

Cyclooctan erhielten wir bei verschiedenen Feindestillationen hydrierter 8-Ringe in reinster Form.

$d_4^{20} = 0{,}8358$; $n_\alpha^{20} = 1{,}45624$; $n_{He}^{20} = 1{,}45871$; $n_\beta^{20} = 1{,}46538$; $n_\gamma^{20} = 1{,}46848$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	36,49	36,66	0,55	0,84
Ber.	36,78	36,94	0,56	0,91
EM	−0,29	−0,28	−0,01	−0,07
EΣ	−0,26	−0,25	−2%	−8%

Weitere Konstanten siehe Seite 28.

Molekulare Gefrierpunktserniedrigung. 5,4 bzw. 13,2 mg Naphthalin in 310,0 bzw. 310,0 mg Cyclooctan, $\Delta t = 3{,}5°$ bzw. 8,9°. Das ergibt im Mittel eine Konstante von 26,2.

Benzopersäuretitration

Die verschiedenen Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich auch charakteristisch in ihrem Verhalten gegenüber Benzopersäure. Die Kurven der folgenden Fig. 9 geben den zeitlichen Verlauf der Sauerstoff-Aufnahme mit diesem Reagens für unsere Kohlenwasserstoffe wieder. Die Kurven vom *cis*- und *trans*-Octen sind recht ähnlich, doch reagiert *trans*-Octen merklich schneller als *cis*. Die drei Diene sind dadurch ausgezeichnet, daß sie sämtlich das zweite Sauerstoffatom langsamer aufnehmen als das erste. Einer auch bei anderen konjugierten Diolefinen geltenden Gesetzmäßigkeit zur Folge ist das beim Cyclo-octadien-(1,3) am meisten ausgeprägt. 1,4- und 1,5-Cyclo-octadien unterscheiden sich sehr charakteristisch in der Anfangsgeschwindigkeit. Am langsamsten wird das Cyclo-octatetraën angegriffen. Es errreicht auch nach 5 Stunden noch keine Aufnahme von einem O-Atom.

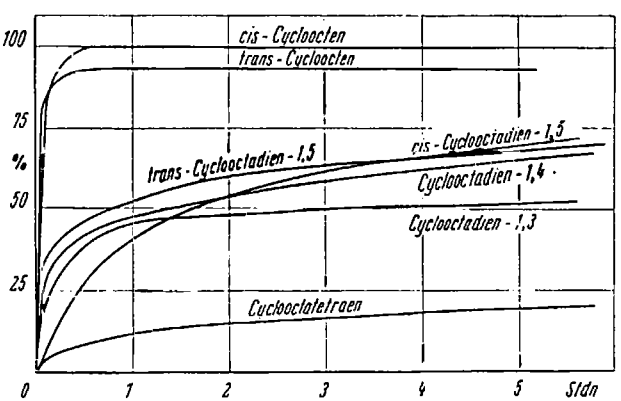


Fig. 9. Sauerstoffaufnahme ungesättigter 8-Ringe bei Einwirkung von Benzopersäure in Chloroform bei 0°C.

Über Einzelheiten der experimentellen Durchführung der Titrationen wird in der folgenden Arbeit berichtet. Die Konzentration der Benzopersäure war meist um 0,23, die Konzentration der Cycloolefine lag um 0,15 (bezogen auf die Gesamtheit der Doppelbindungen). So bedeutet die Ordinate des Schaubilds den Prozentsatz des oxydierten Teils der Gesamtdoppelbindungen des betreffenden Olefins. Die Kurven sind, streng gesehen, nicht alle miteinander vergleichbar, da z. B. unter den angewandten Bedingungen beim Cyclo-octatetraën, von dem nur eine Doppelbindung reagiert, der Überschuß an Benzopersäure letzten Endes erheblich größer ist als bei den anderen ungesättigten 8-Ringen.

Zur Kenntnis des Butadiens und seiner Polymerisation

Von *K. Ziegler, E. Eimers, W. Hechelhammer* und *H. Wilms*

(Mit 4 Figuren im Text)

Vor 10 Jahren hat der oben zuerst genannte zusammen mit Grimm und Willer[1]) über „gelenkte 1,2- und 1,4-Polymerisation des Butadiens" berichtet. Es wurde damals gezeigt, daß die Einwirkung von Lithium- oder Kaliumalkylen auf Butadien bei tiefer Temperatur zu Polymerisaten führt, die überwiegend nach dem 1,2-Schema gebaut sind, daß dagegen Temperatursteigerung die Bildung von 1,4-Polymerisaten begünstigt. Die erreichten Grenzen lagen bei Produkten mit etwa 90% 1,2-Bausteinen einerseits (—50 bis —70°) und etwa 85% 1,4-Bausteinen andererseits (+110°).

Der Wachstumsprozeß, d. h. die Angliederung der einzelnen Butadiene verläuft hier mit Sicherheit nach dem Prinzip der metallorganischen Synthese, d. h. durch fortgesetzte Anlagerung der reaktionsfähigen metallorganischen Enden der wachsenden Kette an Butadien-Moleküle:

$$R \cdot Li(K) \xrightarrow{C_4H_6} R \cdot C_4H_6Li(K) \xrightarrow{(n-1)C_4H_6} R \cdot (C_4H_6)_nLi(K)$$

Handelte es sich bei diesem so charakteristischen Temperatureinfluß um ein Merkmal dieser besonderen Form des Kettenwachstums oder um ein Kennzeichen der Butadien-polymerisation überhaupt? Von dieser Frage ausgehend haben wir in den letzten Jahren eine Reihe von Arbeiten ausgeführt, die, obzwar untereinander durch mannigfache gedankliche Fäden verknüpft, sich gleichwohl in recht verschiedenen Richtungen bewegten und zur Ergänzung auch auf einige vom Butadien verschiedene Kohlenwasserstoffe — Styrol, Cyclohexadien-(1,3), Cyclohexen, Äthylen — ausgedehnt worden sind. Unsere Untersuchung ist, soweit man nur größere Linien betrachtet, noch nicht abgeschlossen. Da aber einige Einzelresultate jetzt feststehen, so halten wir eine Teilpublikation für geboten. Wir beginnen mit dem eben umrissenen speziellen Problem, und zwar mit den folgenden grundsätzlich ganz einfachen Versuchen.

[1]) A. 542, 90 (1939).

A. Butadien und Alkalialkyle, addierende Alkylierung I (mit Hechelhammer)

Addiert man ein geeignetes Alkalialkyl, etwa Li-butyl, an Butadien, so kommen für das Reaktionsprodukt die beiden allyltautomeren Formen I und II in Frage. Die endgültige Fixierung von Butadienmolekülen in 1,4 bzw. 1,2 tritt erstmalig bei der Addition des zweiten Butadiens ein. Je nachdem, ob hierbei I oder II reagiert, hat das Produkt des Typs $C_4H_9 \cdot (Bu)_2Li$ die Formel III (a bzw. b) oder IV (a bzw. b) und ähnlich würde das Butadien Nr. 2 in IIIa und IVa in der nächsten Stufe endgültig zu einem weiteren 1,4- bzw. 1,2-Baustein fixiert werden.

$$C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot Li \rightleftharpoons C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH : CH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot Li$$

I II

IIIa $C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot Li$

IIIb $C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH : CH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot Li$

$$C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH : CH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot Li \qquad C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH : CH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH : CH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot Li$$

IVa IVb

Die Festlegung in 1,4 bzw. 1,2 erfolgt also stets am vorletzten Butadien-Baustein in dem Augenblick der Angliederung des letzten. Die fixierende Reaktion ist die Addition des metallorganischen Molekülendes an das Doppelbindungssystem des letztherantretenden Butadiens. Für diese Reaktion und zunächst nur für diese ist die oben angeführte Temperaturregel bewiesen.

Man kann nun daran denken, dem Organometall auch ganz andere Reagenzien anzubieten, am einfachsten Halogenalkyle. Aus I müßte dann — etwa mit Halogenbutyl — V, aus II VI entstehen.

$$C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_4H_9 \qquad C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH : CH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot C_4H_9$$

V VI

Das würde wieder zum Einbau von Butadien in 1,4- bzw. 1,2-Stellung führen. Der Fixierungsprozeß — Abspaltung von LiBr aus Lithiumalkyl und Alkylbromid — ist aber von dem im eben betrachteten Fall — Addition von Lithiumalkyl an Butadien — verschieden. Würde die Temperaturregel auch in diesem Falle gelten?

Die eben ersonnene Reaktion läßt sich verwirklichen. Sie ist deshalb möglich, weil — worauf früher schon mehrfach hingewiesen wurde — Lithium in Verbindung mit gesättigten aliphatischen Resten gegenüber

Halogenalkylen viel reaktionsträger ist als Lithium in Verbindungen von der Art des Allyl-lithiums. Man kann deshalb ohne weiteres Lithiumalkyl und Halogenalkyl in einem geeigneten Lösungsmittel mischen, ohne daß Reaktion eintritt, und dann Butadien einleiten. Das sich bildende Additionsprodukt vom Typ I bzw. II setzt sich dann so rasch mit dem Halogenalkyl zu V bzw. VI um, daß in der Hauptsache nur ein Mol Butadien fixiert wird. Man erhält recht glatt Mischungen von 1,4-dialkyl-substituiertem Buten-(2) und 1,2-dialkyl-substituiertem Buten-(1) vom allgemeinen Bau:

$$R_1 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot R_2 \quad \text{und} \quad R_1 \cdot CH_2 \cdot CH(R_2) \cdot CH : CH_2,$$

die sich mit wirksamen Kolonnen gut trennen und mit analytischen Feinfraktionierkolonnen auch quantitativ bestimmen lassen. Die Siedepunktsdifferenzen betragen etwa 9—10°. Da die Reste R_1 und R_2 variiert werden können, so liegt hier ein neues präparatives Verfahren vor, um einerseits Olefine mit genau bekannter Lage der Doppelbindung[2]), andererseits Vinylparaffine mit vorbestimmter Lage der Vinylgruppe zu synthetisieren. Ein Verfahren übrigens, das sich auch auf andere Diolefine und ähnliche ungesättigte Systeme übertragen läßt, worauf unten noch zurückzukommen sein wird. Wir wollen das Verfahren „addierende Alkylierung" nennen.

Hier soll zunächst nur vom Mengenverhältnis der Isomeren die Rede sein. In der folgenden kleinen Tabelle sind oben neben A die Ergebnisse von 3 Versuchen der Umsetzung von Li-butyl, Butylchlorid und Butadien in Äther bei —15, +25 und +85° zusammengestellt. Darunter sind (neben B) die Zahlen angegeben, die man erwarten sollte, wenn Analogie zwischen den neuen und den früheren Versuchen von Ziegler, Grimm und Willer[1]) bestünde:

Tab. 1. 1,2- und 1,4-Produkte aus
$C_4H_9Li + C_4H_6 + C_4H_9Cl$ (A)
$C_4H_9Li + 2\,C_4H_6 +$ nachträgl. H_2O (B)

	Temperatur	—15°	+25°	+83°
	Proc. 1,2-Produkt	25,6	25,8	28,7
A	1,4-Produkt	74,4	74,2	71,3
	Verhältnis 1,2 : 1,4-Produkt	1 : 2,9	1 : 2,88	1 : 2,5
	Proc. 1,2-Produkt	90	75	30
	1,4-Produkt	10	25	70
B	Verhältnis*) 1,2 : 1,4-Produkt	9 : 1	3 : 1	1 : 2,3

*) Runde Zahlen, nach Ziegler, Grimm und Willer geschätzt.

[2]) Ein von J. Goubeau untersuchtes Präparat unseres nach diesem Verfahren hergestellten Dodecen-(6) bestand nach Raman-spektroskopischen Messungen aus viel *trans*- und wenig *cis*-Produkt. Mengenverhältnis 2 : 1 bis 3 : 2.

Man sieht: Im Gegensatz zu den Erfahrungen von Ziegler, Grimm und Willer[1]) überwiegt bei allen Temperaturen das 1,4-Produkt. Eine Temperaturabhängigkeit ist nicht nachweisbar oder höchstens im umgekehrten Sinne schwach angedeutet.

Dieses Ergebnis erscheint uns bedeutungsvoll: Bereits bei einer geringfügigen Änderung der Fixierungsbedingungen — einerseits Fixierung des 1. Butadiens durch Addition eines zweiten, andererseits Fixierung durch Umsatz mit einem Halogenalkyl — gelten für die Art des Einbaus der Butadienmoleküle in die Kette grundsätzlich andere Gesetzmäßigkeiten. Das Resultat wird durch weitere Erfahrungen unterstrichen: In den Versuchen von Ziegler, Grimm und Willer konnte keine nennenswerte Abhängigkeit des mehrfach genannten Mengenverhältnisses von dem Reaktionsmedium festgestellt werden. Bei der Alkylhalogenid-Reaktion ist ein solcher Einfluß deutlich nachweisbar:

Tab. 2. Einfluß verschiedener Reaktionsmedien auf die Konstitution der Reaktionsprodukte

Reaktionskomponenten	Medium	Temp.	%1,2	%1,4	Verhältnis 1,2 : 1,4
$C_4H_6 + Li \cdot C_4H_9 + Cl \cdot C_4H_9$	Äther	+25°	25,8	74,2	1 : 2,8
	Benzol	+25°	14,6	85,4	1 : 5,85
	Isopentan	+25°	18,4	81,6	1 : 4,4
$C_4H_6 + LiC_4H_9 + Br \cdot C_4H_9$	Dimethyläther	−50°	42,2	57,8	1 : 1,37
$C_4H_6 + LiC_4H_9 + Cl \cdot C_4H_9$	Dimethyläther	+50°	43	57	1 : 1,33

In dem Maße, in dem vom Isopentan zum Dimethyläther der gesättigte Kohlenwasserstoff-Anteil der Lösungsmittel-Moleküle sinkt, steigt der Anteil an 1,2-Produkt. Die Wirkung des Benzols ist nicht allzusehr von der des Isopentans verschieden. In Dimethyläther als Lösungsmittel sind die Ergebnisse mit Butylbromid bei −50° und mit Butylchlorid bei +50° gleich. In anderen Fällen haben wir bei Bromiden eine verstärkte Tendenz zur Bildung von 1,4-Produkten festgestellt, wie sich aus der folgenden Tabelle 3 ergibt:

Tab. 3. Butadien + Li-alkyl + Alkylhalogenid i. Äther

Nr.	Reaktionskomponenten	Temp.	%1,2	%1,4	Verhältnis 1,2 : 1,4
1	$C_4H_6 + C_4H_9 \cdot Li + Cl \cdot C_4H_9$	−15°	26	74	1 : 2,9
2	$C_4H_6 + C_4H_9 \cdot Li + Cl \cdot C_3H_7$ (iso)	+25°	22,3	77,7	1 : 3,5
3	$C_4H_6 + C_4H_9 \cdot Li + Br \cdot C_4H_9$	−16°	16	84	1 : 5,25
4	$C_4H_6 + C_4H_9 \cdot Li + Br \cdot C_2H_5$	−10°	19	81	1 : 4,25
5	$C_4H_6 + C_2H_5 \cdot Li + Br \cdot C_2H_5$	−10°	13,6	86,4	1 : 6,3
6	$C_4H_6 + C_4H_9 \cdot Li + Br \cdot C_3H_7$	−10°	20	80	1 : 4

Wenn auch die Unterschiede nicht groß sind, so liegen doch sämtliche mit Bromiden erhaltenen Zahlen (Vers. Nr. 3—6) für die 1,4-Produkte systematisch etwas über den für Chloride gültigen (Vers. Nr. 1 und 2), was besonders deutlich aus der letzten Spalte hervorgeht. Da alle Versuche und alle den Zahlen zugrunde liegenden analytischen Feindestillationen vom gleichen Bearbeiter (Hechelhammer) stammen, halten wir die systematische Abweichung für reell.

Aus der Tab. 3 geht im übrigen auch hervor, daß die Art des mit dem Halogen verknüpften Alkylrestes (-C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9) keinen wesentlichen Einfluß auf das Mengenverhältnis der 1,2- und 1,4-Bausteine hat.

Die technische Polymerisation des Butadiens bedient sich zur Begrenzung der Kettenlängen und Beeinflussung der Eigenschaften der Polymeren der sogenannten Regler. Das sind Substanzen, die die reaktionsfähigen Enden der wachsenden Ketten nach einer bestimmten durchschnittlichen Zahl von Wachstumsschritten desaktivieren. Im Sinne dieser Vorstellung dürfen wir die Alkylhalogenide in den eben besprochenen Versuchen als äußerst wirksame Regler bezeichnen: Sie desaktivieren bereits nach dem ersten primitivsten Wachstumsschritt. Wir können dann unsere bisherigen Ergebnisse auch so ausdrücken:

Für die eigentliche Wachstumsreaktion der durch Alkalialkyle angeregten Polymerisation gilt die Temperaturregel der Bevorzugung der 1,2-Einlagerung der Butadiene bei tiefer, der 1,4-Einlagerung bei hoher Temperatur. Der Lösungsmitteleinfluß ist gering

Für die Reaktion des Kettenabbruchs mit Halogenalkylen gilt gerade umgekehrt: Kein Einfluß der Temperatur, aber ein deutlicher des Reaktionsmediums.

Diese zueinander inversen Regeln haben wir an einem weiteren Versuchsmaterial bestätigt. In diesem finden beide Vorgänge nacheinander am gleichen Molekül statt. Dabei spricht dann der Wachstumsvorgang auf Temperaturänderung an, der Abbruchsprozeß nicht. Die Versuche haben folgende Grundlage:

Bei der Reaktion zwischen Lithiumbutyl, Butadien und Butylhalogenid wird der Wachstumsprozeß nicht ganz ausschließlich auf der primitivsten Stufe der Reaktion im Verhältnis 1 : 1 : 1 abgebrochen. Als Nebenprodukte entstehen regelmäßig auch Substanzen mit 2 und mehr Butadienen der allgemeinen Formel: $C_4H_9 \cdot (C_4H_6)_n \cdot C_4H_9$. Man kann ihre Menge durch geeignete Versuchsbedingungen steigern, etwa dadurch, daß man nicht Butadien in die Mischung von Alkylhalogenid und Lithiumalkyl einleitet (und damit die Butadienkonzentration niedrig hält), sondern umgekehrt das Lithiumalkyl zur Mischung von Butadien und Halogenalkyl zugibt, eventuell auch noch das Halogenalkyl allmählich einträgt. Aus einer Reihe von Produkten, die in dieser Weise bei 2 verschiedenen Temperaturen gewonnen waren, isolierten wir die Frak-

tionen mit 16 C-atomen (2 Butadienen) und teilten diese dann durch Feindestillationen auf. Diese Fraktionen enthalten die Komponenten:

Butadien Nr. 1 Butadien Nr. 2

VII (1,4—1,4) $C_4H_9\cdot\overbrace{CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2}\cdot\overbrace{CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2}\cdot C_4H_9$

Bu. Nr. 1 Butadien Nr. 2

$C_4H_9\cdot\overbrace{CH_2\cdot CH}\cdot\overbrace{CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2}\cdot C_4H_9$

$CH:CH_2$ VIIIa (1,2—1,4)

Butadien Nr. 1 Bu. Nr. 2

$C_4H_9\cdot\overbrace{CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2}\cdot\overbrace{CH_2\cdot CH}\cdot C_4H_9$

VIIIb (1,4—1,2) $CH:CH_2$

Bu. Nr. 1 Bu. Nr. 2

$C_4H_9\cdot\overbrace{CH_2\cdot CH}\cdot\overbrace{CH_2\cdot CH}\cdot C_4H_9$

IX (1,2—1,2) $CH:CH_2$ $CH:CH_2$

Nach allen vorliegenden Erfahrungen müßte der völlig normale Kohlenwasserstoff VII von der Mischung der einfach verzweigten (VIIIa und b) und diese wieder vom zweifach verzweigten (IX) destillativ zu trennen sein. Das ist, wie die Fraktionierung an einer wirksamen Drehband-Kolonne ergeben hat, tatsächlich auch der Fall. Die Destillierkurven der bei —50° bzw. 90° hergestellten Präparate gibt die Fig. 1 wieder, die Siedepunkts-Differenzen sind 12 bzw. etwa 8°. Die drei Stufen sind gut zu erkennen, zumal wenn man wegen der Verschiebung der Mengenverhältnisse mit der Temperatur beide Siedekurven gemeinsam betrachtet.

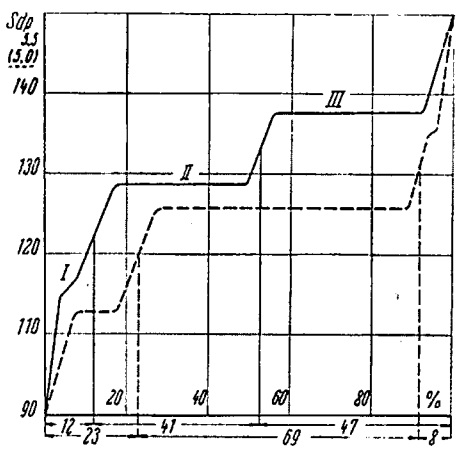


Fig. 1.
Hexadecadiene aus LiC_4H_9, Butadien und $Cl\cdot C_4H_9$
—— hergest. bei +90°, ----- hergest. bei —50°.

Die Auswertung ergibt als Verhältnis der 3 Komponenten:

	normal	einfach verzweigt	dopp. verzweigt
hergestellt bei —50°	8	69	23
hergestellt bei +90°	47	41	12

wobei wir die kleinen Randwerte (8 bzw. 12%) nach Lage der Dinge für unsicher halten. Diese Zahlen bedeuten nicht mehr als „einige Prozente". Daß die Deutung der Destillierkurven richtig, d. h. die Zuordnung der einzelnen Stufen zu den drei Komponenten gemäß den Formeln VII

bis IX korrekt ist, läßt sich in völlig unabhängiger Weise auch chemisch einwandfrei beweisen. Wie weiter unten gezeigt wird, lassen sich mittelständige Doppelbindungen von Vinyl-Seitenketten ganz scharf durch Titration mit Benzopersäure unterscheiden, da sie rund 65mal rascher oxydiert werden. Man findet nun mit diesem Reagens in der Fraktion der Stufe 3 tatsächlich genau 2 Doppelbindungen, in der Fraktion der Stufe 2 genau eine Doppelbindung pro Mol, während der Kohlenwasserstoff der Stufe 1 nur ganz langsam von Benzopersäure angegriffen wird. Im übrigen stehen auch die von J. Goubeau aufgenommenen Raman-Spektren der Kohlenwasserstoffe in bester Übereinstimmung mit den hier angegebenen Strukturen.

Zur Diskussion der durch Fig. 1 beschriebenen Resultate gehen wir zunächst von den Verhältnissen bei hoher Temperatur (90°) aus. Hier sind die Bruchteile (q und 1—q) der 1,2- und 1,4-Anteile für die beiden oben besprochenen Fixierungs-Mechanismen etwa gleich, und zwar rund 0,25 für 1,2- und 0,75 für 1,4. Die Produkte VII, VIIIa und b, IX sollten hiernach in den Bruchteilen $0{,}25 \times 0{,}25 = 0{,}0625$, $0{,}25 \times 0{,}75 + 0{,}75 \times 0{,}25$, zusammen 0,375 und $0{,}75 \times 0{,}75 = 0{,}563$, d. h. zu bzw. 6,25%, 37,5% und 56% entstehen. Angenähert entsprechen dem auch die tatsächlichen Verhältnisse gemäß Kurve 1 mit bzw. „einige Prozente", 41% und 47%.

Würde für beide Fixierungs-Mechanismen die gleiche (Ziegler-Willer-Grimmsche) Temperatur-Abhängigkeit gelten, so wären die entsprechenden Bruchteile bei —50° (hier würde nach Ziegler, Grimm und Willer[1]) für den 1,2-Prozeß q = 0,9 und für den 1,4-Prozeß 1—q = 0,1 gelten müssen).
$0{,}1 \times 0{,}1 = 0{,}01$ für das völlig geradkettige,
$0{,}9 \times 0{,}1 + 0{,}1 \times 0{,}9$, zusammen 0,18, für das einfach verzweigte,
und $0{,}9 \times 0{,}9 = 0{,}81$ für das doppelt verzweigte Produkt, d. h. der völlig normale Kohlenwasserstoff VII müßte mit 1% der Gesamtmenge praktisch völlig verschwinden und die tiefst siedende doppelt verzweigte Fraktion müßte mit 81% weit mehr als die Hälfte ausmachen.

Das ist tatsächlich nicht der Fall. Die höchstsiedende Fraktion macht im —50°-Versuch gemäß Kurve 2 bestimmt wesentlich mehr als etwa 1% aus — sonst wäre der Knick rechts oben sicher nicht wahrnehmbar — und es ist die Mittelfraktion, die stark überwiegt. Das muß aber so sein, wenn nur der eine Fixierungs-Mechanismus auf Temperaturwechsel empfindlich ist, der andere dagegen nicht, denn dann ergibt sich folgendes:

1,2 Prozeß q (für Wachstum) 0,9 q_1 (für Abbruch) = 0,25
1,4 Prozeß 1—q (für Wachstum) 0,1 $1-q_1$ (für Abbruch) = 0,75

oder Bruchteile

normal	einfach verzweigt	doppelt verzweigt
$= (1-q)(1-q_1)$	$q(1-q_1) + (1-q) \cdot q_1$	$q \cdot q_1$
$= 0{,}1 \times 0{,}75$	$0{,}9 \times 0{,}75 + 0{,}1 \times 0{,}25$	$0{,}9 \times 0{,}25$
$= 0{,}075$	0,7	0,225
d. h. 7,5%	70%	22,5%

was mit dem gefundenen: „einige Prozente", 69 und 23% ausgezeichnet übereinstimmt.

Auch hierdurch wird demnach erneut bewiesen, daß das Mengenverhältnis der 1,2- und 1,4-Eingliederungen bei der Abbruchreaktion von der Temperatur unabhängig, bei der Wachstumsreaktion davon abhängig ist.

Für die Abbruchreaktion gilt dies zunächst allerdings nur, soweit Halogenalkyle zur Wegnahme des reaktionsfähigen Organometalls benutzt werden. Es gilt aber auch, wie sich hat zeigen lassen, für den Ersatz des Metalls gegen Wasserstoff mittels Wasser oder dergleichen. Da Wasser oder andere Verbindungen mit aktivem H nicht gut gleichzeitig mit Alkalialkylen in ein Reaktionsgemisch gebracht werden können, so läßt sich diese Reaktion nur an den in Substanz dargestellten ersten Additionsprodukten von Alkalialkylen an Butadien untersuchen. Die Produkte X, x = Li, und XI, x = Li (= I bzw. II) sollten mit Wasser Octen-(2) (X, x = H) bzw. Octen-(1), XI, x = H) geben. Durch Feinfraktionierung lassen sich diese nicht mehr bequem trennen. Wohl aber sind sie in ihrem Verhalten gegenüber Benzopersäure verschieden: Die Vinylgruppe im Octen-(1) ist reaktionsträge, die im Octen-(2) ist damit leicht zu fassen. Gleichgültig nun, bei welcher Temperatur die Zersetzung mit Wasser durchgeführt wird, man erhält stets die gleiche Mischung von etwa 75% Octen-(2) und 25% Octen-(1) (vgl. S. 120).

$C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot x$ X

$C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH(CH : CH_2) \cdot x$ XI

Mit dieser Feststellung werden frühere Befunde von Ziegler, Dersch und Wollthan[3]) richtiggestellt, nach denen reines Octen-(2) vorliegen sollte. Bei dem damals gegebenen Stand unseres Könnens war der scharfe Nachweis von wenig Octen-(1) in viel Octen-(2) noch recht schwierig.

In der gleichen Arbeit dieser Autoren ist an etwas anderer Stelle[4]) ein Kohlenwasserstoff $C_6H_5(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ beschrieben, der aus dem Additionsprodukt von Phenyl-isopropylkalium an Butadien entsteht. Die daraus mit Ozon erhaltenen Spaltstücke deuten auf das Vorliegen eines einheitlichen 1-(Phenyl-isopropyl)-butens-(2) der eben angeführten Formel hin. Ob die Zersetzung der Kaliumverbindung einheitlicher zu 2-Olefinen führt oder ob hier eine geringe Menge der dem 1-(Phenylisopropyl-)buten-(3) entsprechenden Spaltstücke übersehen wurde, vermögen wir nicht zu sagen. Wir halten das letzte für möglich. Die Fixierung der Butadien-Bausteine bei der Wachstumsreaktion wird ja durch organisch gebundenes Kalium in genau der gleichen Weise vermittelt wie durch Lithium.

[3]) A. **511**, 29 (1934).
[4]) [3]) S. 16.

B. Theoretische Überlegungen zu Abschnitt A

Versucht man, den früheren und unseren jetzigen experimentellen Feststellungen eine theoretische Deutung zu geben, so stößt man auf Schwierigkeiten. Das Reaktionsbild der Polymerisation durch Alkalialkyle ist oben mit der Existenz allyltautomerer Wachstumsformen in Zusammenhang gebracht worden. Diese Vorstellung sollte zunächst nicht mehr als eine brauchbare Arbeitshypothese sein. Die Versuche mit Halogenalkylen als Abfangmittel sowie die Ergebnisse des Umsatzes mit Wasser könnten als gute Bestätigung dieser Vorstellung gedeutet werden. Bei diesen Versuchen würde einfach die ursprüngliche Lage des Tautomeren-Gleichgewichts in Form der Kohlenwasserstoffe X, x = H, und X, x = Alkyl, bzw. XI, x = H, und XI, x = Alkyl, fixiert. Die Zahlen entsprechen sich in den beiden Fällen tatsächlich innerhalb der Fehlergrenzen vollkommen. Der geringe Einfluß der Temperatur der Umsetzung auf das Resultat würde dann bedeuten, daß die Lage des Tautomeren-Gleichgewichts X $\rightleftharpoons$ XI (x = Li) von der Temperatur nur wenig abhängig sein könnte. Auch das wäre plausibel. Denn die Tautomeren lägen im Gleichgewicht im Verhältnis von etwa 3 : 1 vor. Eine solche nur relativ geringfügige Abweichung vom Verhältnis 1 : 1 bei völliger Gleichberechtigung der 2 Formen ist mit der Annahme einer nur geringfügigen Energiedifferenz (ja auch noch mit der annähernd gleichen Energieinhalts) verträglich. Dann kann aber naturgemäß die Temperatur-Abhängigkeit des Gleichgewichts nicht groß sein.

Wie wäre aber dann der starke Einfluß der Temperatur im Falle der Wachstumsreaktion, also beim Umsatz des gleichen Tautomeren-Gemisches mit Butadien statt mit Halogeniden oder Wasser zu erklären? Es gäbe kaum einen anderen Ausweg, als anzunehmen, daß in den Wachstumsprozeß eine sogenannte a n o r m a l e Allylreaktion hineinspielt. Bei der anormalen Allylreaktion kann ein Molekül der Form A · CH(x) · CH : CH · B ein Reaktionsprodukt der Art A · CH : CH · CH(y) · B geben, ohne daß dabei intermediär eine Allyl-Verschiebung von A · CH (x) · CH : CH · B zu A · CH : CH · CH(x) · B stattgefunden haben müßte. Wenn der Ersatz von x gegen y in dem Tautomeren-Gemisch

$$A \cdot CH(x) \cdot CH : CH \cdot B \rightleftharpoons A \cdot CH : CH \cdot CH(x) \cdot B$$

teils als n o r m a l e, teils als a n o r m a l e Allylreaktion vor sich geht, und das Verhältnis der Geschwindigkeiten dieser beiden Reaktionsarten temperaturabhängig ist, so könnten die bei der Wachstumsreaktion tatsächlich beobachteten Verhältnisse herauskommen. Die Unterschiede in den Aktivierungs-Energien der 1,2- und 1,4-Polymerisation, mit deren Ausrechnung aus den Daten von Ziegler, Grimm und Willer[1]) sich G. V. Schulz[5]) beschäftigt hat, würden auf Unterschiede der Aktivierungs-Energien der normalen und der anormalen Allylreaktion beruhen.

[5]) B. 74, 1766 (1941).

Ob dies Bild der Wirklichkeit entspricht, ist bei der Schwierigkeit der Materie nur sehr schwer zu entscheiden. Wenn man aber von der an sich nicht unwahrscheinlichen Annahme der Existenz allyl-tautomerer alkali-organischer Wachstumsformen bei der Butadien-Polymerisation durch Alkalialkyle ausgeht, wird man die Gesamtheit der Beobachtungen kaum anders, als es eben geschehen ist, deuten können.

Von diesen Fragen der theoretischen Deutung abgesehen, lassen unsere Beobachtungen eindeutig den folgenden Schluß zu: Wenn schon für zwei so nahe verwandte Reaktionen wie Umsatz der gleichen metallorganischen Zwischenprodukte mit Butadien einerseits, Halogenalkylen oder Wasser andererseits ganz verschiedene Gesetzmäßigkeiten gelten, so wird man für zwei ganz verschiedene Wachstums-Mechanismen der Butadien-Polymerisation erst recht keine irgendwie gleichgearteten Regeln erwarten dürfen. Ein solcher von der metallorganischen Synthese sicher verschiedener Wachstumsprozeß wäre etwa die Polymerisation auf Grund einer Radikalkette:

$$R— \xrightarrow{Bu} R—Bu— \rightarrow R—(Bu)_2— \rightarrow R(Bu)_n—$$

wie sie für viele Polymerisations-Vorgänge nachgewiesen und auch beim Butadien unzweifelhaft möglich ist. Es war daher nunmehr eine Aufgabe, von besonderer Wichtigkeit, den Einfluß der Reaktionstemperatur auf das Mengenverhältnis der 1,4- und 1,2-Bausteine bei Anregung der Polymerisation durch Radikale festzustellen.

C. Addierende Alkylierung II (mit Hechelhammer)

Ehe wir zur Schilderung unserer in dieser Richtung unternommenen Versuche übergehen, seien zunächst noch einige Nebenergebnisse unserer im Abschnitt I dargelegten Untersuchungen besprochen. Der Umsatz von Butadien und anderen Diolefinen mit Lithiumalkylen und Alkylhalogeniden, die „addierende Alkylierung", ist oben schon kurz als neues Verfahren zum Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe aus kleineren Bausteinen bezeichnet worden. Diesen mehr praktischen Aspekten wollen wir jetzt nachgehen.

Die Möglichkeit, die Addition von Alkalialkylen an C=C-Doppelbindungen zu synthetischen Zwecken nutzbar zu machen, ist an sich schon vor 21 Jahren durch die Arbeit von Ziegler und Bähr[6]) erschlossen und später bis in die jüngste Zeit hinein ausgebaut worden. Die oben geschilderten Reaktionen des Butadiens bringen demgegenüber das Neue, daß auch solche Reaktionskomponenten angewandt werden können, bei denen die Vermischung der Alkaliverbindung mit der un-

[6]) B. 61, 253 (1928).

gesättigten Substanz in der ersten Versuchsphase wegen der Möglichkeit der stufenweisen Addition mehrerer Moleküle zur Übereinanderlagerung verschiedener Folgeprozesse und damit zu uneinheitlichen Reaktionsprodukten führt. Phenyl-isopropylkalium und Stilben[6]) oder asym. Diphenyläthylen + Lithiumbutyl oder Natriumamyl[7]) führen zu einheitlichen Additionsprodukten

$$C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2}{\overset{\displaystyle CH}{\vdots}} \!\!---\!\!- \underset{\displaystyle K}{\overset{\displaystyle CH}{\vdots}} \cdot C_6H_5 \qquad\qquad (C_6H_5)_2\underset{\displaystyle Li}{\overset{\displaystyle C}{\vdots}} \cdot CH_2 \cdot C_4H_9$$

$$(C_6H_5)_2\underset{\displaystyle Na}{\overset{\displaystyle C}{\vdots}} \cdot CH_2 \cdot C_5H_{11}$$

die man dann je nach Wunsch mit Wasser, Alkalihalogeniden oder etwa auch mit CO_2 zu einheitlichen Produkten umsetzen kann. Butadien, Cyclohexadien-(1,3), Styrol u. a. geben im Gegensatz hierzu leicht Mischungen mehrerer Metallverbindungen der allgemeinen Formel R · (Olefin)$_n$ · Metall, in denen sich zwar das durchschnittliche n variieren läßt, die sich aber nie glatt in einheitliche Reaktionsprodukte umwandeln lassen. Der Kunstgriff, von vornherein das Alkylhalogenid zuzusetzen, führt hier weiter. Er ist allerdings nur bei Verwendung von farblosen Lithiumalkylen und Lithiumarylen, weiter, was noch nicht geprüft wurde, vermutlich auch bei gesättigten Na-alkylen und Na-arylen, sicherlich nicht bei farbigen Organoalkylverbindungen (vom Typ der Alkaliallyle und -benzyle) anwendbar.

Die Vielzahl der Reaktionsprodukte aus Butadien + Lithiumbutyl beim nachträglichen Zugeben von Wasser ist früher schon beschrieben worden. Das gleiche Bild würde sich auch bei nachträglicher Zugabe von Halogenverbindungen ergeben. Weitgehend einheitlich ist, wie oben beschrieben, der Reaktionsverlauf beim Zusammenbringen aller 3 Komponenten im Verhältnis 1 : 1 : 1.

Noch überzeugender wirkt in dieser Hinsicht der Vergleich der Reaktionen zwischen Lithiumphenyl und Butadien ohne und mit Halogenalkyl.

Lithiumphenyl verkörpert den früher ausführlich diskutierten Typ einer auf Butadien scheinbar „rein katalytisch" polymerisierend wirkenden alkaliorganischen Verbindung, d. h. die erste Addition

$$C_6H_5 \cdot Li + Bu = C_6H_5 \cdot (Bu) \cdot Li$$

erfolgt so sehr viel langsamer als die weiteren Additionen

$$C_6H_5 \cdot (Bu) \cdot Li + (n\text{—}1)Bu = C_6H_5 \cdot (Bu)_n \cdot Li,$$

daß die Reaktion unmittelbar nach Bildung der ersten Spuren des Produkts $C_6H_5 \cdot (Bu) \cdot Li$ unter rascher Angliederung weiterer Butadiene, Bildung hochmolekularer Substanzen und Verbrauch des Butadiens zu Ende

[7]) A. A. Morton und A. C. Wohlers, Am. Soc. 69, 167 (1947).

läuft, ehe merkliche Mengen des $C_6H_5 \cdot Li$ verschwunden sind. Daß die Verhältnisse wirklich so liegen, zeigt sich sofort, wenn man dem Reaktionsgemisch von Anfang an ein Alkylhalogenid (R · Br) zumischt: In stöchiometrisch weitgehend glatter Reaktion entsteht dann ein Reaktionsprodukt der Formel $C_6H_5 \cdot (Bu) \cdot R$ in den beiden durch X und XI uns schon bekanntgewordenen Formen XII und XIII

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH\ CH_2 \cdot R$ (XII) $\qquad$ $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH{:}CH_2) \cdot R$ (XIII)

deren Mengenverhältnis ($\sim 3 : 1$) völlig dem oben mehrfach erwähnten entspricht[8]).

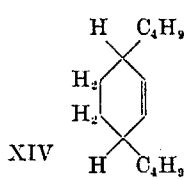
Man kann diese Reaktion dazu benutzen, um die der direkten Messung nicht zugängliche Geschwindigkeit der Anlagerung von Lithiumphenyl an Butadien (und andere ähnliche ungesättigte Komponenten) zu bestimmen. Die Fixierung des ersten Additionsprodukts durch das Alkylhalogenid verläuft äußerst rasch. Daher ist der erste träge verlaufende Additionsschritt geschwindigkeitsbestimmend. Es ist so leicht möglich, einen quantitativen Einblick in die Geschwindigkeitsverhältnisse der Reaktionen

$$C_6H_5 \cdot Li + Bu = C_6H_5 \cdot (Bu) \cdot Li \quad \text{und}$$
$$R \cdot (Bu)_nLi + (m)Bu = C_6H_5 \cdot (Bu)_{m+n} \cdot Li$$

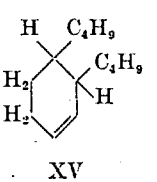
zu bekommen. Die eigentlichen Wachstumsprozesse — ihre Geschwindigkeit ist aus früheren Versuchen mit Lithiumalkylen bekannt — verlaufen hier tatsächlich um Größenordnungen schneller als die erste einleitende Reaktion. Genaueres hierüber und über andere ähnliche reaktionskinetische Untersuchungen soll in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden.

Weitere Substanzen, die nach diesem Verfahren hergestellt wurden, sind:

1. Dibutylcyclohexen aus Lithiumbutyl, Butylbromid und Cyclohexadien-(1,3). Das Produkt ist eine Mischung aus annähernd gleichen Teilen zweier um 6° verschieden siedender Komponenten, die durch Feindestillation getrennt wurden. Ob es sich dabei um die 2 Strukturisomeren XIV und XV oder etwa um *cis-trans*-Isomere einer dieser Formen handelt, konnten wir bisher nicht entscheiden.



XIV



XV

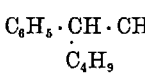
$C_6H_5 \cdot CH(C_4H_9) \cdot CH_2 \cdot C_4H_9$ (XVI)

[8]) In neuester Zeit haben A. A. Morton und Mitarb. das Studium der Reaktionen zwischen Na-organischen Verbindungen und Butadien aufgegriffen (vgl. Am. Soc. 69, 172 [1947]; 70, 3122 [1948]; 71, 481, 487 [1949]). Dort auch weitere Arbeiten. Den Arbeiten dürften wahrscheinlich bei Beachtung der hier und in früheren Arbeiten des einen von uns entwickelten Gesichtspunkte noch gewisse neue Seiten abzugewinnen sein.

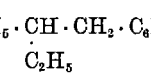
Mit Lithiumbutyl allein liefert Cyclohexadien nur höher molekulare Produkte.

2. 5-Phenyldecan (XVI) aus den gleichen Komponenten mit Styrol in besonders glatter Weise. Lithiumbutyl und Styrol ohne Halogenalkyl geben nach der Zersetzung mit Wasser zwar ein gewisses Quantum n-Hexylbenzol. Die Geschwindigkeitsverhältnisse liegen also hier nicht ganz so ungünstig für die Primärreaktion. Allein die Ausbeute ist schlecht und es bilden sich auch hier reichliche Mengen hochsiedender Anteile.

3. 1,2-Diphenyl-hexan (XVII) und -butan (XVIII) aus Styrol mit Lithiumphenyl und Butyl- bzw. Äthylbromid.



XVII



XVIII

Wegen der offenbar besonders geringen Geschwindigkeit der Addition von Lithiumphenyl an Styrol konkurriert der ganz primitive Umsatz der Halogenide mit dem Lithiumphenyl zu Butyl- bzw. Äthylbenzol stark mit der Bildung der Kohlenwasserstoffe XVII und XVIII. Man arbeitet daher hier am besten mit größerem Überschuß an Lithiumaryl und Halogenid und muß die verminderte Ausnutzung dieser Reagentien für die gewünschte Synthese in Kauf nehmen.

D. Butadien und Radikale. Addierende Alkylierung III (mit Hechelhammer)

Nunmehr zurück zur Anregung der Butadien-Polymerisation durch freie Radikale und zur Erforschung der Abhängigkeit des Baus der Reaktionsprodukte von der Polymerisations-Temperatur! Unsere in dem Zusammenhang angesetzten Untersuchungen haben sich in zwei verschiedenen Richtungen bewegt, von denen die eine zwar für das angeschnittene Problem ohne Bedeutung blieb, aber in präparativ-synthetischer Richtung nicht uninteressant war, während die zweite dann die gewünschten Einblicke in die Aufbaugesetze der Radikal-Polymerisate brachte. Wir besprechen zunächst die erste Versuchsserie. In ihr wurde folgendes angestrebt: Butadien sollte mit geeigneten freien Radikalen gemäß dem Schema:

$$R— + n\,C_4H_6 = R—(C_4H_6)_n—$$

$$R—(C_4H_6)_n— + R— = R—(C_4H_6)_n—R$$

zu Produkten vom Typ $R \cdot (C_4H_6)_n \cdot R$ mit möglichst niedrigem n umgesetzt und dann ähnlich dem Vorgehen von Ziegler, Grimm und

Willer die Fraktion mit n = 2 destillativ in die Komponenten der Art XIX—XXI zerlegt werden:

$$\begin{array}{c} R\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot R \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \\ CH{:}CH_2 \quad CH{:}CH_2 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} R\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot R \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \\ CH{:}CH_2 \end{array}$$

XIX XX

XXI $R\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot R.$

Wir gingen dabei von der Vorstellung aus, daß die Gesamtreaktion sich wirklich nach dem obigen Schema abspielte (was, wie sich zeigen wird, tatsächlich nur teilweise richtig ist). Dann müßte man durch Feststellung der 1,2- und 1,4-Anteile der jeweils zuerst eingebauten Butadien-Moleküle und der Beeinflussung ihres gegenseitigen Verhältnisses durch die Temperatur der Versuchs-Ausführung zu einer Prüfung der Ziegler-Grimm-Willerschen Temperaturregel für Radikal-Polymerisate kommen. Wobei allerdings die Frage zunächst offenblieb, ob man Anhaltspunkte dafür gewinnen würde, ob Moleküle der Art XIX bis XXI von links nach rechts oder von rechts nach links sich gebildet hatten, ob es möglich sein würde, die zuerst eingebauten Butadiene wiederzuerkennen.

Die Anlagerung von Radikalen an Diolefine ist unseres Wissens bisher nur mit Triphenylmethyl gelungen. Conant und Scherp[9]), auf die diese Versuche zurückgehen, fanden lediglich Additionsprodukte vom ganz primitiven Typ

$$(C_6H_5)_3C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_3$$

Es ist denkbar, daß man bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen auch mehr Butadiene zwischen die beiden Endradikale einbauen kann. Verlockend schien uns die Verfolgung dieser Idee in Anbetracht des großen Molekulargewichts dieser Substanzen und der beabsichtigten destillativen Trennung der Isomeren nicht.

Blieb als aussichtsreichster Weg die Behandlung von Di-olefinen mit einfachen Alkylradikalen. Die neuere Literatur bietet verschiedene Anhaltspunkte dafür, wie man unter milden Bedingungen für organisch präparative Versuche zweckmäßig Alkylradikale entwickelt. Uns schien die Erzeugung freier Radikale aus Grignardschen Verbindungen besonders einfach und aussichtsreich. Die primäre Bildung von freien Alkylen ist bei allen jenen Umsetzungen der Grignard-Verbindungen R·Mg·Halog. als möglich zu betrachten, die im Endeffekt zu R—R oder auch zu Disproportionierungs-Produkten (R + (H)) + (R—(H)) führen. Das wären außer der Elektrolyse[10]) der Grignard-Lösungen

[9]) Am. Soc. 53, 1941 (1931).

[10]) Evans, Pearson, Braithwaite, Am. Soc. 63, 2574 (1941). — Dort auch weitere Literatur.

vor allem die Reaktionen mit Azobenzol und mit gewissen Metall-, insbesondere Silber- und Kupferhalogeniden. So verläuft die Reaktion mit Azobenzol nach dem Schema:

$$2\,R\cdot Mg\cdot Br + C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H_5 = R{-}R + C_6H_5\cdot \underset{\displaystyle MgBr}{\overset{\displaystyle |}{N}}\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\underset{\displaystyle MgBr}{\overset{\displaystyle |}{N}}C\cdot {}_6H_6$$

und die mit Silberbromid:

$$2\,R.MgBr + 2\,AgBr = 2\,MgBr_2 + 2\,Ag + R{-}R,$$

wobei im letzten Fall vermutlich labile Silberalkyle als Zwischenprodukte auftreten. Was würde eintreten, wenn sich diese Umsetzungen bei Gegenwart von Butadien (und anderen ungesättigten Verbindungen) abspielten? Es ergab sich folgendes:

Die Tendenz zur Bildung der dimeren Radikale der Grignard-Verbindung ist auch bei Gegenwart des Diolefins groß. Entwickelt man aber die Alkylradikale in überschüssigem Butadien sehr langsam etwa dadurch, daß man das Metallhalogenid allmählich der Grignard-Lösung zufügt oder die Lösung des Magnesiumalkylhalogenids der gut gerührten Mischung von Metallhalogenid in Äther und Butadien langsam zutropft, so gelingt es in der Tat, das Butadien entsprechend dem oben formulierten Schema zur Reaktion zu bringen. Die Umsetzung verläuft nicht sehr glatt in der gewünschten Richtung. Die Reaktionsprodukte sind zum Teil dieselben, wie man sie auch aus Butadien + Li-alkyl + Alkylhalogenid erhalten kann. Auch über diese Radikal-Reaktion hinweg ist also eine addierende Alkylierung des Butadiens allein mit Grignard-Verbindungen möglich, wie sie sich im Zuge einer echten metallorganischen Synthese nur mit Alkalialkylen verwirklichen läßt. Es treten jedoch folgende Besonderheiten auf:

1. Unter den Reaktionsprodukten sind die Kohlenwasserstoffe vom Typ R·(Bu)·(Bu)·R auch bei großem Butadienüberschuß stets bevorzugt. Höher molekulare Verbindungen bilden sich demgegenüber nur in wesentlich geringeren Mengen.

2. Diese bevorzugten Fraktionen spalten sich bei der Feinfraktionierung in 3 Komponenten auf, entsprechend den 3 theoretisch denkbaren Möglichkeiten XIX, XX und XXI. Von diesen tritt die doppelt verzweigte mengenmäßig stark zurück, die anderen beiden bilden sich zu ungefähr gleichen Anteilen.

3. Auch die Produkte der Art R·(Bu)·R sind in der Regel gut faßbar. Sie treten ebenfalls in 2 Formen (XXII und XXIII) auf:

$$\begin{array}{lll} R\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH:CH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}}\cdot R & R\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot R & C_6H_5\cdot \underset{\displaystyle R\cdot CH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}}\cdot \underset{\displaystyle CH_2\cdot R}{\overset{\displaystyle |}{CH}}\cdot C_6H_5 \\ \text{XXII} & \text{XXIII} & \text{XXIV} \end{array}$$

Die Begünstigung der Formen mit 2 eingebauten Olefinmolekülen zeigt sich auch beim Styrol. Hier ist es bei der Reaktion mit Magnesiumhalogenalkylen und Silberbromid regelmäßig nicht schwer, ganz ansehnliche Mengen von Produkten der Art $R \cdot (Styrol)_2 \cdot R$ zu fassen, bei denen es sich, wie klar bewiesen werden konnte, um Dialkyl-1,2-diphenyläthane des Typs XXIV handelt.

Arbeitet man nämlich mit Magnesiumpropylbromid, so ist das Reaktionsprodukt (XXIV, $R=C_3H_7$) identisch mit einem aus 1-Phenylamylbromid-(1) (aus Benzaldehyd $+ Br \cdot Mg \cdot C_4H_9$ über $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_4H_9$) mittels Zink hergestellten Vergleichspräparat.

Diese Untersuchung der Reaktion am Styrol lehrt, daß die bevorzugt gebildeten Produkte von dem Typ $R \cdot (Diolefin)_2 \cdot R$ sich gar nicht oder höchstens in untergeordneter Weise durch eine successive Addition zweier Diolefin-Moleküle an ein Radikal und anschließender Fixierung eines zweiten Radikals bilden können. Der erste Schritt der Reaktion ist im Falle des Styrols offenbar:

$$R— + CH_2 : CH \cdot C_6H_5 = R \cdot CH_2 \cdot \underset{|}{CH} \cdot C_6H_5 \qquad XXV$$

d. h. das freie Radikal greift das Styrol vorzüglich von der Seite der CH_2-Gruppe her an. Das sollte dann aber auch für die Angliederung des nächsten Styrols nach

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle R \cdot CH_2}{\overset{\displaystyle \cdot}{CH}}— + CH_2 : CH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5—\underset{\displaystyle R \cdot CH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_2 \cdot \overset{\displaystyle |}{CH} \cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \quad CH \cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad XXVI \quad R \cdot CH_2 \qquad R \end{array}$$

gelten, das sich dann zu XXVI stabilisieren müßte. Das tritt nicht ein, vielmehr bildet sich XXIV offenbar einfach durch Zusammenlagerung zweier Radikale vom Typ XXV[11]).

Das führt zu der Vermutung, es könnten sich im Falle des Butadiens die Produkte vom Typ $R \cdot (Bu)_2 \cdot R$ vorzüglich auch auf einem solchen Wege bilden und die Beobachtung, daß diese Produkte mit 2 Butadienen auch dann mengenmäßig begünstigt auftreten, wenn man eigentlich andere, insbesondere höher molekulare Produkte erwarten sollte, stärkt diese Vermutung. Es ist offenbar so: Die Alkylradikale haben eine größere Tendenz, sich zusammenzuschließen, als sich mit Butadien zu dem neuen Radikal $R \cdot (Bu)—$ zu vereinigen. Daher die unter allen

[11]) Nach neueren Erfahrungen (vgl. K. Ziegler, Brennstoffchemie 30, 181, 183 [1949]. — Hier auch weitere Literatur) scheinen freie Radikale an Vinylgruppen stets bevorzugt an die CH_2-Gruppe heranzutreten.

Bedingungen stets ansehnliche Bildung von R—R. Es bilden sich jedoch in der Reaktionsmischung laufend neue Radikale R und Radikale $R \cdot CH_2 \cdot \dot{C}H$— bzw. $R \cdot CH_2 \cdot \dot{C}H : CH \cdot CH_2$—. Diese weisen als homologe Allyle gegenüber den Ausgangsradikalen R wesentliche Unterschiede im Bau und damit offenbar auch in der Reaktionsfähigkeit auf. Von den verschiedenen, jetzt möglichen Stoßarten

$$R— + R(Bu)— \rightarrow R(Bu)R$$

$$R(Bu)— + Bu \rightarrow R(Bu)_2—$$

$$R(Bu)— + R(Bu)— \rightarrow R(Bu)_2R$$

muß die dritte besonders häufig zum Erfolg führen. Die Geschwindigkeit der gegenseitigen Verknüpfung zweier Radikale vom Allyltyp wäre unter sonst vergleichbaren Bedingungen wesentlich größer als die Fixierung eines im C-Rest gesättigten Alkyls oder eines Butadienmoleküls durch das Allyl. Ist das richtig, so muß zwangsweise das obengenannte Resultat herauskommen. Die Richtigkeit dieser Überlegung hat sich durch ähnliche Versuche mit Äthylen beweisen lassen. Bei ihnen ist keine besondere Begünstigung der Bildung von $R(Äthylen)_2R$ nachweisbar. Hier sind alle im Verlauf des Prozesses möglichen Radikale von der gleichen Art, nämlich sämtlich gewöhnliche Reste gesättigter Kohlenwasserstoffe.

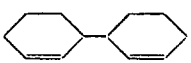
Mit dieser Erkenntnis verliert die eben beschriebene Versuchsreihe den ihr ursprünglich zugedachten Sinn. Es ist unmöglich, an niedrig molekularen stabilisierten Vorstufen von Radikal-Polymerisaten des Butadiens die strukturellen Gesetzmäßigkeiten der einzelnen Wachstumsschritte der Radikalkettenpolymerisation zu studieren. Denn man kann nicht entscheiden, wie weit die Bindung zwischen dem 1. und 2. Butadien in den Kohlenwasserstoffen vom Typ R—(Bu)—(Bu)—R nach dem Prinzip R—(Bu)— + Bu = R—(Bu)—(Bu)— oder durch Zusammenschluß zweier Radikale R—(Bu)— zustande gekommen ist. Da im 1. Teil dieser Arbeit gezeigt worden ist, wie empfindlich der Einbau des Butadiens in die Kette in struktureller Hinsicht auf feine Unterschiede in der Art des Zustandekommens der verknüpfenden neuen C-C-Bindungen anspricht, darf man diese Unsicherheit keinesfalls außer acht lassen. Ein systematisches Studium des Einflusses der Entstehungstemperatur auf die Konstitution der Kohlenwasserstoffe $R \cdot (Bu)_2 \cdot R$ hatte daher keinen Sinn mehr.

Stattdessen haben wir in orientierenden Versuchen einige weitere Erfahrungen mit der Entwicklung von Radikalen aus Grignard-Lösungen und deren Einwirkung auf ungesättigte Verbindungen gesammelt: Isopropylradikale geben mit Butadien neben nicht ausführlich untersuchten höher siedenden Produkten in bescheidener Ausbeute 1,4-Diisopropylbuten-(2) (XXII, R = $—CH(CH_3)_2$) und 3,4-Diisopropylbuten-(1)

(XXIII, R = $-CH(CH_3)_2$). Ein irgendwie nennenswerter Unterschied zum Reaktionsablauf bei Verwendung primärer Radikale besteht nicht.

Auf Phenylradikale spricht Butadien deutlich schwerer an als auf Alkyle. Dementsprechend entstehen reichliche Mengen Biphenyl. Unter den komplex zusammengesetzten Reaktionsprodukten des Butadiens konnte 1,4-Diphenyl-buten-(2) durch Dehydrierung zum wohlbekannten 1,4-Diphenylbutadien sicher nachgewiesen werden. Außerdem wurde in kleiner Menge eine Substanz (Schmp. 204—206°) gefaßt, die wohl ein 1,8-Diphenyl-octadien ist, deren Dehydrierung zum bekannten 1,8-Diphenyloctatetraën aber am Substanzmangel scheiterte.

Läßt man schließlich Magnesiumbutylbromid + $CuCl_2$ auf Cyclohexen einwirken, so fällt unter den wieder nur in bescheidener Menge anfallenden Reaktionsprodukten besonders das Dicyclohexenyl



auf. Seine Bildung erfolgt wieder ganz im Rahmen längst bekannter Prozesse. Sie entspricht dem sogenannten R·H-Schema von Boeseken, Gelissen und Hermans[12]) d. h. die Butylradikale reißen in α-Stellung zur Doppelbindung Wasserstoff weg und geben Butan. Die verbleibenden Cyclohexenyle dimerisieren sich. Dieser Reaktionstyp dürfte bei allen Olefinen mit isolierten Doppelbindungen überwiegen, die am α-ständigen C-Atom noch Wasserstoff tragen[13]). Der Bereich der Möglichkeit einer „addierenden Alkylierung" von ungesättigten Substanzen mit Radikalen wird dadurch stark eingeschränkt. Lediglich beim Äthylen läßt sich die von uns beim Butadien zuerst studierte Reaktionsart wieder verwirklichen, wovon oben schon die Rede war.

Im ganzen scheint uns im Zusammenhang mit diesen Versuchen noch eines besonders bemerkenswert: In Anbetracht der leichten Polymerisierbarkeit von Butadien und Styrol und bei Berücksichtigung der entscheidenden Rolle, die heute freien Radikalen für die Erregung der Polymerisation zugeschrieben wird, waren wir eigentlich überrascht, wie gering im Grunde der Effekt im Butadien bzw. Styrol entwickelter Alkylradikale ist. Wie wir schon sagten, treten die erwarteten Reaktionen zwar im Prinzip ein, aber nie glatt. Stets bleiben, insbesondere beim Butadien, erhebliche Anteile unangegriffen, und es kann keine Rede davon sein, daß — womit wir ursprünglich auch gerechnet hatten — die Radikal-Kettenreaktion nun gleich auf die ersten in der Lösung entwickelten Radikale hin mächtig anspringt und sofort zu hoch molekularen Substanzen führt. Der Grund dürfte darin liegen, daß auch bei noch so sehr in die Länge gezogener Entwicklung der Radikale — wir verwandten

[12]) Literaturzusammenstellung s. A. 519, 133 (1935).

[13]) Sehr eindrucksvolle Beispiele für diesen Reaktionstyp hat neuerdings Kharasch (vgl. z. B. J. org. Chem. 10, 401 [1945]) gefunden.

Versuchszeiten von mehreren Tagen — die stationären Radikalkonzentrationen bei unseren Versuchen immer noch für einen solchen Reaktionsverlauf zu hoch lagen. Dadurch macht sich der Abbruch der Reaktionsketten durch Radikale schon auf sehr primitiven Reaktionsstufen bemerkbar.

E. Butadien und Radikale: Polymerisation (mit Hechelhammer, Wilms und Eimers)

Nach der Erkenntnis, daß sich diese niedrig molekularen primitiven Reaktionsstufen für das Studium der Butadien-Polymerisation bei Anregung durch Radikale nicht eignen, mußten wir die Radikal-Kettenpolymerisation des Butadiens an hoch molekularen Polymerisaten selbst studieren. Sieht man von der Möglichkeit des Abbruchs der Reaktionsketten durch Disproportionierung einmal ab, denkt man sich also alle polymeren Moleküle nach dem Schema $R \cdot (Bu)_n \cdot R$ gebaut, so beruht der Kettenabbruch entweder auf der Absättigung zweier wachsender Ketten:

$$R \cdot (Bu)_{n-m}\text{—} + \text{—}(Bu)_m \cdot R \; (n > m) \rightarrow R(Bu)_nR,$$

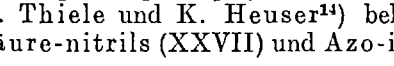
oder auf der Anlagerung eines Erregerradikals R an eine wachsende Kette:

$$R \cdot (Bu)_n\text{—} + R = R \cdot (Bu)_n \cdot R.$$

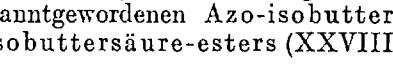
Soweit der erste Mechanismus vorliegt, ist in den polymeren Molekülen jeweils eine Bindung, zwischen 2 Butadien-Bausteinen, die nicht im Wege der normalen Wachstumsreaktion, deren Gesetze studiert werden sollen, entstanden ist. Je größer nun n, umso weniger wird die dadurch bedingte Störungsmöglichkeit ins Gewicht fallen können. Die oben für die niedrig molekularen Produkte diskutierte Schwierigkeit fällt dann weg.

Es galt nun zunächst, eine Polymerisationsart zu finden, die ganz zweifelsfrei durch freie Radikale ausgelöst wird. Mit Rücksicht auf die geplante Prüfung der Gültigkeit der Temperaturregel von Ziegler, Grimm und Willer sollte diese Polymerisation möglichst in einem größeren Temperaturbereich durchführbar sein.

Versuche, die der eine von uns zusammen mit Deparade in ganz anderem Zusammenhang unternommen hatte (vgl. S. 141), führten uns zur Erprobung der polymerisierenden Wirkung des schon lange durch J. Thiele und K. Heuser[14]) bekanntgewordenen Azo-isobuttersäure-nitrils (XXVII) und Azo-isobuttersäure-esters (XXVIII)



XXVII



XXVIII

[14]) A. 290, 1,5,30 (1896).

Es zeigte sich, daß diese Substanzen ausgezeichnete Polymerisationserreger sind[15]). Ihre Zersetzung unter Stickstoffabspaltung verläuft von + 80° ab rasch und ist über 100° in kurzer Zeit beendet. Die Reaktionsprodukte sind im wesentlichen Tetramethyl-bernsteinsäure-dinitril und -ester neben geringeren Anteilen anderer Produkte (wie Isobuttersäurenitril bzw. -ester und Methacrylsäurenitril und -ester), die ihre Entstehung der Disproportionierung verdanken. Diese Radikale lassen sich auch mit z. B. Choranil nachweisen. Zersetzt man das Azonitril bei Gegenwart dieses Chinons, so entsteht in sehr guter Ausbeute der gut kristallisierte Tetrachlorhydrochinonäther $(CH_3)_2\dot{C}\cdot O\cdot C_6Cl_4\cdot O\cdot \dot{C}(CH_3)_2$, CN CN worauf in einer der nachfolgenden Arbeiten näher eingegangen werden wird.

Gegenüber den anderen Polymerisations-Erregern haben diese Substanzen folgende Vorteile voraus:

1. Über die Natur der Erreger-Radikale sind Zweifel nicht möglich. In die Art der Erreger-Wirkung z.B. der Peroxyde scheint erst jetzt nach Beiträgen vieler Autoren zu diesem Problem allmählich Klarheit zu kommen.

2. Im Gegensatz zu Azokörpern, insbesondere dem von G. Wittig und G. V. Schulz[16]) verwandten Benzol-azo-triphenylmethan liefern die Thieleschen Azokörper nur eine einheitliche Art von Radikalen.

3. Gegenüber dem gleichfalls von G. Wittig und G. V. Schulz[16]) vorgeschlagenen Diphenyl-cyanmethyl (aus Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitril) haben 2-Cyanisopropyl und 2-Carbomethoxy-isopropyl den Vorzug wesentlich größerer Wirksamkeit. Die Erregerwirkung von Radikalen, definiert durch den Bruchteil, den die erfolgreichen (zur Keimbildung führenden) Stöße zwischen Radikal und Vinylkörper von der Gesamtzahl der überhaupt stattfindenden Stöße dieser Art ausmachen, ist nach unseren Erfahrungen um so größer, je stärker aliphatisch substituiert die Radikale sind.

4. Die Zerfallsgeschwindigkeiten der Thieleschen Azokörper lassen sich sehr genau messen. Man kann daher für jede Temperatur und jeden Versuch leicht angeben, wieviel Erreger-Radikale pro Zeiteinheit entwickelt werden, was im Zusammenhang mit vielen Fragen des Polymerisations-Mechanismus bedeutungsvoll werden kann.

Wir wollen die sich hieraus ergebenden Möglichkeiten jetzt nur soweit besprechen, als sie uns beim Butadien[17]) weiterführen. Wir haben Azo-

[15]) Vgl. hierzu: K. Ziegler, Angew. Chem. **61**, 178 (1949); Kunststoffe **39**, 45 (1949); Brennstoffchemie **30**, 181 (1949).

[16]) Naturwiss. **27**, 387, 659 (1939); Z. Elektrochem. **47**, 265 (1941).

[17]) Nach Abschluß dieser Arbeit wird die Polymerisation von Butadien durch diese Azoverbindungen ganz neuerdings auch von Overberger, O'Shaugnessy und Shalit Am. Soc. **71**, 2661 (1949) erwähnt.

isobuttersäureester in Butadien gelöst und die Lösungen dann in den verschiedenen Versuchsserien bei 80°, 50° und 20° im Autoklaven bis zum Zerfall des ganzen oder wenigstens eines großen Teils des Azoesters stehenlassen. Die Halbwertzeiten des Azoesters betragen unter diesen Umständen bzw. rund 1 Stunde, 60 Stunden, 1,3 Jahre. Der erste Versuch stand 15 Stunden, der zweite 12 Tage, der dritte 220 Tage.

Vergleichsversuche ergaben, daß die spontane Polymerisation unter diesen Bedingungen vernachlässigt werden kann, die gebildeten Polymerisate mußten daher ausschließlich aus 2-Carbomethoxy-isopropylen als Polymerisationskeimen nach dem Radikal-Ketten-Mechanismus entstanden sein.

Die bei den verschiedenen Temperaturen gebildeten Polymerisate unterscheiden sich charakteristisch in ihren Eigenschaften: Das 80°-Produkt ist ein dickes, aber fließendes Öl, das 50°-Produkt ein plastisches Harz, das 20°-Polymerisat ist sehr zäh und fließt nicht mehr. Die Molekulargröße steigt offenbar mit fallender Polymerisationstemperatur als Folge der gleichzeitig fallenden stationären Radikalkonzentration. Eine ausführliche Untersuchung dieser Verhältnisse, die auch Molekulargewichtsbestimmungen der Polymerisate einschließen soll, behalten wir uns vor. Es sieht nach unseren vorläufigen Ergebnissen übrigens so aus, als ob die Keimbildungsfähigkeit der Radikale, definiert durch den Bruchteil der zur Keimbildung führenden von der Gesamtzahl der entwickelten Radikale (es wird stets nebenher noch Tetramethylbernsteinester gebildet), mit fallender Temperatur absänke. Darüber soll später in anderem Zusammenhang berichtet werden.

F. Butadien und Radikale: Bau der Polymerisate (mit Eimers und Wilms)

Es galt nun, das Bauprinzip dieser Polymerisate, insbesondere den Anteil der 1,4- und 1,2-Bausteine zu ergründen. Hierfür gab es 2 Wege:

1. die Titration der Polymerisate mit Benzopersäure,

2. den oxydativen Abbau.

Zu 1. Nach beim Zusammenschreiben dieser Arbeit noch kaum bekannt gewordenen Erfahrungen des Kautschuklaboratoriums der I. G. Farbenindustrie in Leverkusen[18]) sollten die in der Hauptkette liegenden Doppelbindungen der 1,4-Bausteine (—$CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2$—) mit Benzopersäure rasch, die in der Seitenkette liegenden Doppelbindungen der

[18]) Die ursprünglich von R. Meyer, Buna-Werk-Schkopau, stammen. Vgl. Reichsamt f. Wirtschaftsausbau, Chem. Ber. 1942, 941 FIAT-Ber. Präp. organ. Chemie III, 263 (1948); Makromol. Chemie 3, 102 (1949).

1,2-Bausteine (—$CH_2 \cdot CH(CH:CH_2)$—) damit sehr langsam reagieren, eine Ermittlung der Konstitution der Butadienkautschuk-Kette also im Wege der kinetischen Analyse möglich sein[19]). Dies Verfahren geht auf ältere Beobachtungen von Meerwein[20]) und Boesecken[21]) zurück, nach denen α-Olefine mit Benzopersäure viel langsamer reagieren als 2- und mehrfach alkylierte Äthylene.

Die Einzelheiten der Ausgestaltung dieses Verfahrens kannten wir nicht. Daher ist zunächst die Benzopersäure-Titration in einer selbständigen Arbeit von E. Eimers überprüft und an Hand der Analyse geeigneter Modellkörper und von Li-alkylpolymerisaten für gut gangbar befunden worden, worüber S. 116 ff. berichtet werden wird.

Wenn nun auch dieses Verfahren bei Radikal-Polymerisaten gewissen Störungen unterworfen zu sein scheint, die seine Genauigkeit gerade hier etwas vermindern, so führt die Benzopersäure-Methode doch unzweifelhaft zur richtigen Größenordnung für die 1,4-Anteile. 50°- und 80°-Polymerisat enthielten übereinstimmend auf Grund dieser Methode 60—70% 1,4-Bausteine. Das 20°-Polymerisat (Bildungszeit 220 Tage) stand damals noch nicht zur Verfügung. Dies Resultat deutete schon auf eine Unabhängigkeit der Struktur der Radikal-Polymerisate von ihrer Bildungstemperatur hin. Das Resultat schien uns aber bei der geringen Temperaturdifferenz von nur 30° noch nicht genügend fest untermauert.

Zu 2. Der oxydative Abbau der Polymerisate kann durch Ozon, er kann aber nach Erfahrungen von K. Kuppe aus dem oben schon genannten Kautschuk-Laboratorium[22]) auch mit saurem Kaliumpermanganat vorgenommen werden. In beiden Fällen ist die für 1,4-Bausteine charakteristische Wägungsform Bernsteinsäure

$$—CH_2—CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH=CH \cdot CH_2—$$

$$—CH_2 \cdot CO_2H \quad HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \quad HO_2C \cdot CH_2—,$$

die mit Permanganat direkt entsteht, im Falle des Ozonabbaus aus den primären Ozonisations-Produkten erst im Verlauf einer Nachoxydation gebildet wird. Da die möglichen Zwischenprodukte, Succinaldehyd und Succinaldehydsäure, empfindliche Substanzen sind, kann man, wie wir feststellten, aus dem gleichen Ozonisations-Ansatz je nach der Art der Weiterverarbeitung ganz verschiedene Mengen Bernsteinsäure bekommen. Die höchsten Werte sind dann die wahrscheinlichsten.

[19]) Inzwischen ist das Verfahren auch im Ausland mehrfach beschrieben worden: Kolthoff und Mitarb., Polymer Science 2, 206 (1947); Saffer und Johnson, Ind. Engng. Chem. 40, 538 (1948).

[20]) J. pr. Chem. (2), 113, 9 (1926).

[21]) Rec. 56, 1034 (1937).

[22]) Makromol. Chem. 3, 100 (1949).

Eine gute Methode der Nachoxydation hat kürzlich Asinger[23]) in der Behandlung mit Silberoxyd und Lauge gefunden. Sie ist auf Ozonide von polymerem Butadien anwendbar. Noch besser erwies sich ein im hiesigen Arbeitskreis von H. Wilms gefundenes Verfahren (vgl. S. 96), nach dem man das Ozonid mit Eisessig-Peressigsäure kalt vermischt, längere Zeit stehenläßt, allmählich erwärmt und schließlich kocht. Das Verfahren hat den Vorteil, daß die Oxydationsprodukte nach dem Abdampfen des Eisessigs direkt im Rückstand verbleiben, ohne daß zuvor zeitraubende Extraktionen wäßriger Lösungen — wie bei Asinger und beim Leverkusener Permanganat-Verfahren — nötig wären. Im Blindversuch der thermischen Zersetzung von Peressigsäure in Eisessig liefert es keine Spur Bernsteinsäure, was mit Rücksicht auf die Bildung dieser Säure aus Diacetylperoxyd nach Kharasch[24]) betont sei.

Man kann das Verfahren, dessen eingehende kritisch-experimentelle Prüfung die zweitfolgende Arbeit vermittelt, in verschiedener Weise variieren, z. B. entweder die Bernsteinsäure selbst auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit abtrennen, oder die Säure oder ihr Anhydrid aus der Oxydationsmischung heraus sublimieren, oder schließlich die Abbausäure (mit CH_2N_2) verestern und dann die Ester destillieren. Wie man das auch immer macht, man hat stets die Möglichkeit, das Verfahren an geeigneten Testsubstanzen auszuprobieren. Als Testsubstanzen dienten:

a) Reines Cyclooctadien-(1,5)[25]). Es liefert nach dem Acetpersäureverfahren 85—90% d. Th. an reiner Bernsteinsäure. Die Verluste rühren einerseits von der Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs her — die bei Butadien-Polymerisaten wegfällt —, andererseits gehen sie darauf zurück, daß beim Acetpersäure-Verfahren einige Proz. weiter als normal abgebaut werden, worüber alles Nähere S. 99 ff. nachzulesen ist.

b) Der Kohlenwasserstoff

$$C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot C_4H_9$$

aus den beiden Seite 44 und 55 beschriebenen Abarten der „addierenden Alkylierung". Er liefert Caprylsäure und 80% d. Th. an Bernsteinsäure. Der Versuch konnte nur mit einer mäßigen Substanzmenge durchgeführt werden.

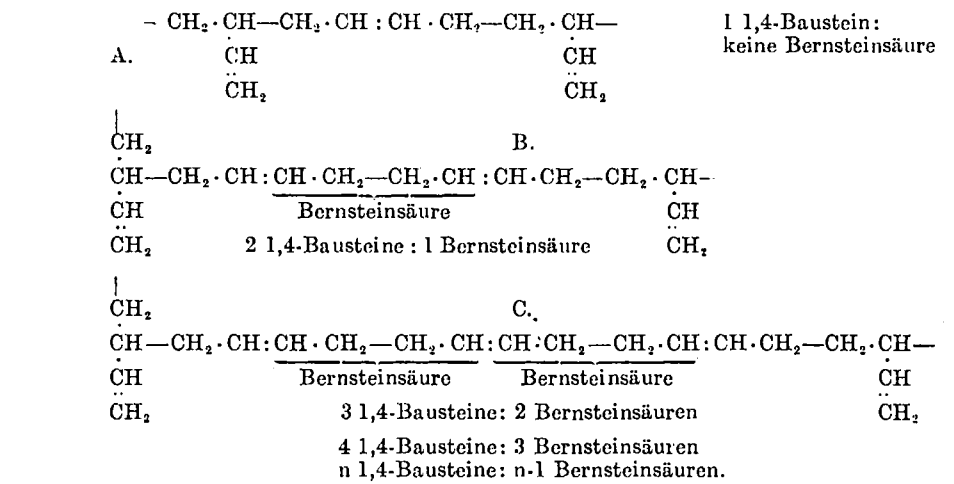
Hiernach wird im Fall der Butadien-Polymerisate eine etwa 10% der erhaltenen Bernsteinsäuremenge betragende Korrektur am Platze sein.

Von dieser im Oxydationsverfahren begründeten Korrektur ist nun das folgende Korrektions-Problem streng zu unterscheiden:

Die Kette des polymeren Butadiens sei in rein statistisch bestimmter Reihenfolge aus 1,4- und 1,2-Bausteinen zusammengesetzt. Es werden dann in der Kette ganz regellos einzelne 1,4-Bausteine, einzelne 1,2-Bausteine und Gruppen von 2,3,4.....n aufeinanderfolgenden Bausteinen der einen oder der anderen Art verteilt sein. Jedes einzelne 1,4-Butadien zwischen zwei 1,2-Bausteinen kann nun, wie das nachfolgende Schema A zeigt, offenbar keine Bernsteinsäure liefern. Eine Gruppe von zwei 1,4-Butadienen gibt (Schema B) 1 Mol Bernsteinsäure, eine solche von drei 1,4-Butadienen 2 Mol Bernsteinsäure usw. und eine Gruppe von n 1,4-Butadienen (n-1)-Bernsteinsäuren.

[23]) B. 75, 656 (1942).
[24]) M. S. Kharasch und M. T. Gladstone, Am. Soc. 65, 15 (1943).
[25]) A. 567, 4, 30 (1950).

Tab. 4. Abhängigkeit der Bernsteinsäureausbeute von der Konstitution des polymeren Butadiens.



4 1,4-Bausteine: 3 Bernsteinsäuren
n 1,4-Bausteine: n-1 Bernsteinsäuren.

In allen uns bisher bekanntgewordenen Arbeiten zum Problem des oxydativen Abbaus von Butadien-Polymeren, einschließlich der früheren Arbeiten des einen von uns selbst, wird nun der Fehler gemacht, daß — grundsätzlich wenigstens und von Aufarbeitungsverlusten abgesehen — der Bruchteil der erhaltenen Bernsteinsäure mit dem Bruchteil vorhanden gewesener 1,4-Bausteine gleichgesetzt wird. Das ist offenbar falsch, denn es werden dabei die eben geschilderten systematischen Verluste übersehen. Der durch diese Vernachlässigung entstandene Fehler ist bei reinen, einheitlichen 1,4-Polymerisaten offenbar gleich 0, er wird aber um so größer, je größer der Bruchteil der 1,2-Bausteine ist, da es dann immer häufiger vorkommen wird, daß die gerade Kette durch die verzweigten 1,2-Stücke unterbrochen wird.

Nur unter einer Voraussetzung würde der Fehler geringer sein, dann nämlich, wenn ein derartiges Polymerisat nach einem Mosaikprinzip und somit nicht nach den Regeln der Statistik aufgebaut wäre: Unter einem „Mosaik-Polymerisat" versteht man nach G. V. Schulz[26]) ein Mischpolymerisat der Komponenten a und b, bei dem jeweils auf Sequenzen mehrerer a ebensolche mehrerer b folgen:

a·a·a·a·a·b·b·b·b·a·a·a·a·a·a·b·b·b·a·a·a·a·b·b·b·b·b usw.

Sie können bei bestimmten Geschwindigkeitsverhältnissen der Reaktionen a am wachsenden Ende + a, dasselbe + b, b am wachsenden Ende + b und b am wachsenden Ende + a auftreten. In solchen Mosaik-Polymerisaten sind die „Einzelgänger" weitgehend unterdrückt, und die Sequenzen gleichartiger Bausteine sind im Durchschnitt länger, als sie nach den Regeln der Statistik sein sollten. Man kann nun das polymere Butadien ohne weiteres als ein Mischpolymerisat aus 1,4-Butadienen (a) und 1,2-Butadienen (b) auffassen.

Umgekehrt wird die Bernsteinsäure-Ausbeute selbst bei 50% 1,4-Bausteinen wieder entgegen der statistischen Erwartung gleich 0 sein, wenn etwa ein Aufbau mit gesetzmäßigem Alternieren von 1,4- und 1,2-Butadien bevorzugt würde:

a·b·a·b·a·b·a·b·a·b usw.

[26]) J. f. makromol. Chem. 1, 44 (1943).

Denn dann gäbe es ja ausschließlich „Einzelgänger", die keine Bernsteinsäure liefern.

Ob solche nichtstatistischen Formen bei reinen Butadien-Polymerisaten vorkommen, kann zwar zur Zeit nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Zunächst kann man sie als vermutlich unwahrscheinlich bei der Betrachtung zurückstellen.

Dann ist zu fragen, wie denn eigentlich bei der Annahme streng statistischer Verteilung der Rückschluß von der isolierten Bernsteinsäure auf den ursprünglich vorhanden gewesenen Bruchteil der 1,4-Butadiene möglich ist. Hat man dies Problem gelöst, so wird man einen Schritt weiter gehen können und die Ergebnisse des oxydativen Abbaus und der Benzopersäure-Titration kombinieren dürfen. Stimmen sie überein, so ist die statistische Verteilung der 1,4- und 1,2-Bausteine bewiesen, fällt der (für statistische Verteilung korrigierte) Bernsteinsäure-Wert höher aus als die Benzopersäure-Titration, so liegt ein Mosaik-Polymerisat vor, ist er 0 bei endlichem Titrationswert oder bleibt er stark hinter dem Titrationswert zurück, so ist alternierende Verteilung bevorzugt, denn die Benzopersäure erfaßt natürlich alle 1,4-Bausteine.

Wie ist nun die erwähnte Korrektur durchzuführen? Im letzten Kapitel dieser Arbeit wird folgender Zusammenhang im einzelnen bewiesen:

Es sei q der Bruchteil der 1,4-Bausteine in sehr langkettigen Butadien-Polymerisaten (und dementsprechend [1—q] der Bruchteil der 1,2-Butadiene), dann entsteht der Bruchteil $q_{(B)} = q^2$ [27]) der maximal möglichen Bernsteinsäure. Oder in Beispielen: Polymerisate mit

	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	Proz. 1,4-Bu.
oder q =	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	geben den
Bruchteil $q_{(B)}$ =	1	0,81	0,64	0,49	0,36	0,25	0,16	0,09	0,04	0,01	oder
	100	81	64	49	36	25	16	9	4	1	Proz.

der maximal möglichen Bernsteinsäure.

Umgekehrt muß man aus der Bernsteinsäure-Ausbeute, ausgedrückt als Bruchteil der maximal möglichen, die Quadratwurzel ziehen, um den Bruchteil q der 1,4-Bausteine zu erhalten.

Haben die Ketten nur begrenzte Längen von durchschnittlich n-Butadienen, so gilt die genauere Beziehung

$$q_{(B)} = \frac{n-1}{n} q^2 \qquad \text{bzw.} \qquad q = \sqrt{\frac{n}{n-1} \cdot q_{(B)}}$$

[27]) Zu diesem sehr einfachen Ergebnis sind die mathematisch wenig geschulten Verfasser erst nach längeren Überlegungen und auf zeitraubenden Umwegen gekommen. E. Eimers fand die wenige Zeilen weiter unten erläuterte etwas modifizierte Formel für kurzkettige Polymerisate zuerst, und zwar durch systematisches Probieren. Der S. 82 angegebene ganz kurze allgemeine Beweis wurde erst Monate später vom oben zuerstgenannten Senior der Verfasser entwickelt. Für den Fachmathematiker bietet das Problem keine besonderen Schwierigkeiten.

die, wie man ohne weiteres sieht, für großes n in den einfachen quadratischen Zusammenhang übergeht. Besteht also etwa ein Polymerisat aus durchschnittlich 10 Butadienen und enthält es 40% 1,4-Bausteine, so wäre die Bernsteinsäure-Ausbeute von $\frac{9}{10} \cdot 16 = 14{,}4\%$ zu erwarten.

Betrachtet man im Lichte dieser Erkenntnisse die bisher über Bernsteinsäure-Ausbeuten aus Butadien-Polymerisaten bekanntgewordenen Zahlen, so haben z. B. Ziegler, Dersch und Wollthan[28]) aus einem mit Phenylisopropylkalium bei einer nicht näher vermerkten Temperatur hergestellten Polymerisat von durchschnittlichem Polymerisationsgrad 100 8%, d. h. den Bruchteil 0,08 des maximal möglichen Bernsteinsäurequantums erhalten. Das entspricht dem Bruchteil $\sqrt{0{,}08} = 0{,}28$ oder 28% an 1,4-Bausteinen. Nach Ziegler, Grimm und Willer wäre die zugehörige Versuchstemperatur 30—40°, was durchaus möglich ist, da damals in ätherischer Lösung und vermutlich in der Nähe des Siedepunktes gearbeitet wurde.

Ferner liegen uns aus dem Leverkusener Laboratorium Bernsteinsäure-Ausbeuten und Benzopersäure-Werte vom gleichen Zahlenbuna vor:[29])

	% 1,4-Butadien		
	mit Benzopersäure	als Bernsteinsäure	
		unkorrigiert	korrigiert
Buna 85	50%	24%	49%
Buna 32	20%	12%	35%

Den Leverkusener Bearbeitern schien die Differenz zwischen den beiden Methoden offenbar nicht sehr schwerwiegend. Man mag sie auf präparative Unvollkommenheiten der Abbauverfahren zurückgeführt haben. Tatsächlich ist die Übereinstimmung bei Beachtung der durch die statistische Verteilung bedingten Korrektur beim Buna 85 ausgezeichnet, beim Buna 32 allerdings auch nicht gut.

Nach diesen Klarlegungen kehren wir zu unseren Radikal-Polymerisaten des Butadiens zurück. Die verschiedenen Präparate gaben folgende Resultate:

	Bernsteinsäure		
	direkt	korr. auf Verluste:	
80°-Polymerisat	42,5%	46,5%	entspr. 68% 1,4-
50°-Polymerisat	40,5%	44,5%	entspr. 66,7% 1,4-
20°-Polymerisat	41%	45%	entspr. 67% 1,4-

[28]) A. 511, 34 (1934).

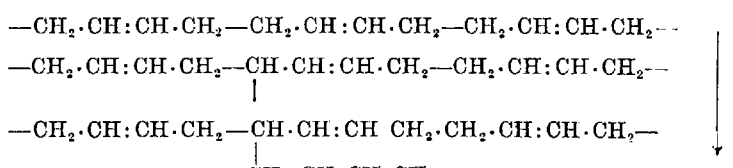
[29]) FIAT-Review, Präparative Org. Chem., Bd. III, 263 (1948); V. Garten und W. Becker, Makromol. Chem., 3, 101, Tab. 4, 102, Tab. 5 (1949); die in Tab. 5 für Buna 32 und Buna 85 genannten Zahlen sind nach brieflicher Mitt. von Herrn W. Becker zu vertauschen. Buna 32 ist ein Na , Buna 85 ein K-Polymerisat.

Also ein völlig eindeutiges Ergebnis. Eine Abhängigkeit der Struktur der Kette des polymeren Butadiens von der Bildungstemperatur besteht bei Radikal-Polymerisaten nicht, ziemlich genau $^2/_3$ aller Butadiene liegen in der 1,4-Form vor.

Wir haben dieses Resultat noch nach den tieferen Temperaturen hin erweitert. Durch Beobachtungen von Harris, Marschall und Jarett[30]) ist das Benzylhyponitrit — $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot N{:}N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ — als ein sehr wirksamer Polymerisationserreger auch bei niederen Temperaturen erkannt worden. Die aus ihm entstehenden Radikale sind unzweifelhaft Benzoxyle ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O\cdot$) Man kommt mit diesem Produkt leicht auf Temperaturen von 0° herunter. Die Bernsteinsäure-Ausbeute wird dann 36,2%, entsprechend 60,1% 1,4-Bausteinen. Der Versuch zeigte noch einige Mängel. Eine einwandfreiere Wiederholung ging leider in der letzten Phase verloren. Wir zweifeln nicht daran, daß der richtige Wert auch hier wieder bei 66—67% 1,4-Butadien liegen würde.

Die Radikal-Polymerisate hatten mit Benzopersäure 60—70% 1,4-Bausteine ergeben, das Ergebnis des oxydativen Abbaus läßt auf 66—67% schließen. Die Übereinstimmung ist gut. In den Radikal-Polymerisaten liegt hiernach wahrscheinlich (vgl. hierzu Seite 72 u. 73) eine statistische Verteilung der 1,2- und 1,4-Butadiene vor.

In Anbetracht des hohen, 70% nahekommenden Anteils der 1,4-Bausteine erscheint die Frage berechtigt, ob hier nicht vielleicht ursprünglich reine 1,4-Polymerisate vorgelegen haben, die Verminderung der greifbaren Bernsteinsäuremenge aber durch nachträgliche Veränderungen der Kette hervorgerufen wird. Wir denken da an folgendes: Die zu Beginn des Polymerisations-Versuches gebildeten Polymerisate kommen in dessen späteren Stadien dauernd mit den Erregerradikalen und den Radikalen der wachsenden Kette in Berührung. Sie könnten sekundär dadurch verändert werden, daß in α-Stellung zur Doppelbildung Wasserstoffatome abgeschlagen werden, worauf dann an dieser Stelle neue Seitenketten herauswachsen:[31])

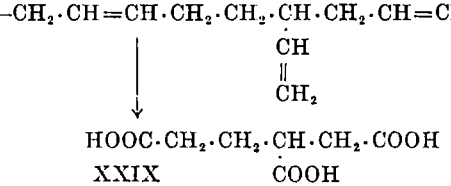


Das zu oberst gezeichnete Stück aus drei 1,4-Butadienen würde nach einem solchen Prozeß statt 2 nur noch 1 Mol Bernsteinsäure liefern. Finden solche Veränderungen der Polymeren häufig genug statt, so könnten sich starke Verminderungen der theoretischen Bernsteinsäure-

[30]) Nature 159, 843 (1947).
[31]) Vgl. hierzu: W. O. Baker, Am. Soc. 69, 1225 (1947).

Ausbeuten ergeben. Wir glauben nicht, daß diese Komplikationen bei unseren Präparaten eine wesentliche Rolle spielen können, denn sonst müßten wohl die bei hoher Temperatur und dadurch bedingter hoher stationärer Radikal-Konzentration entstandene Radikal-Polymerisate gegenüber den bei tiefer Temperatur dargestellten eine merklich verminderte Bernsteinsäure-Menge ergeben. Gleichwohl haben wir es für richtig gehalten, diesem Einwand auch experimentell nachzugehen. Dies kann dadurch geschehen, daß man versucht, auf die 1,2-Butadiene nicht nur indirekt aus der Differenz zu schließen, sondern sie auch direkt zu bestimmen[32]).

Unsere Bemühungen in dieser Richtung haben bisher keinen großen Erfolg gehabt[33]). Wir haben uns daher darauf beschränkt, beim oxydativen Abbau wenigstens noch die Überbleibsel der einzeln stehenden 1,2-Bausteine nachzuweisen. Das ist möglich, da aus diesen 1,2-Einzelgängern 2-Carboxyadipinsäure (XXIX) entsteht (vgl. das nachfolgende Schema), die sich aus den Abbauprodukten herausarbeiten lassen muß.



XXIX

Die Säure ist ohne Schwierigkeit qualitativ nachweisbar, 1,2-Bausteine sind also sicher vorhanden[34]).

Man kann aber auch quantitativ weiterkommen, wenn man wieder die Statistik zu Hilfe nimmt.

Im Zusammenhang mit dem strengen Beweis der Formel $q_{(B)} = \frac{n-1}{n} q^2$ hat der eine von uns auch die Verteilungsstatistik von Misch-Polymerisaten aus 2 Komponenten a und b (bei regelloser Anordnung) entwickelt, d. h. es wurde ausgerechnet, wie sich bei gegebenem Bruchteil q für a und (1—q) für b die a auf Einzelgänger, Doppel a, Dreifach a und allgemein n-fach a verteilen. Aus diesem

[32]) Wie uns erst nach Abschluß unserer Arbeit bekanntgeworden ist, haben Rabjohn Bryan, Inskeep, Johnson und Lawson (Am. Soc. 69, 314 [1947]) den Versuch gemacht, den Anteil der Vinylgruppen aus der Menge der flüchtigen sauren Ozonisationsprodukte abzuleiten. Die Autoren halten das Verfahren selbst noch für sehr unsicher.

[33]) Das uns erst neuerdings bekanntgewordene Verfahren von Serniuk, Banes und Swaney (Am. Soc. 70, 1804 [1948]), das auf der Addition von Mercaptanen beruht, werden wir im Zusammenhang mit unseren Produkten noch prüfen.

[34]) Carboxyadipinsäure als Spaltprodukt eines polymeren Butadiens ist unseres Wissens erstmalig von Hill, Lewis und Simonsen, Trans. Far. Soc. 35, 1067 (1939), nachgewiesen worden. Später haben Rabjohn, Bryan, Inskeep, Johnson und Lawson, Am. Soc. 69, 314 (1947) sie auch aus Styrol-Butadien-Mischpolymerisaten isoliert. — Entsprechende Erfahrungen deutscher Autoren: Chem. Ber. des Reichsamts für Wirtschaftsausbau, Sept. 1942, S. 941, sowie Alder und Rickert, nach FIAT-Review, Präparative Org. Chem. Teil III, 261 (1948) und Makromol. Chem. 3, 100 (1949).

Zusammenhang heraus kann man dann umgekehrt aus dem Bruchteil $q_{(1)}$ der Zahl der Einzelgänger auf den Bruchteil q der vorhandenen Bausteine einer Art schließen.

Es ist ohne weiteres einzusehen, daß bei sehr niedrigem q praktisch alle Bausteine a als Einzelgänger vorliegen müssen. Mit kleiner werdendem q wird daher $q_{(1)}$ mehr und mehr mit q identisch. Die absolute Menge der a nimmt aber stetig ab, es wird schließlich $q_{(1)} = q = 0$. Bei sehr großem q wird sich $q_{(1)}$ ebenfalls wieder der 0 nähern, da ja jetzt große Sequenzen bevorzugt auftreten und bei $q = 1$ (d. h. bei einheitlichem Aufbau des Moleküls aus Bausteinen einer Art) überhaupt kein Einzelgänger mehr möglich ist. $q_{(1)}$ strebt also mit fallendem und wachsendem q der Null zu, d. h. $q_{(1)}$ muß bei irgendeinem Wert von q zwischen 0 und 1 ein Maximum haben. Die Statistik ergibt, daß dieses Maximum bei $q = 0{,}333$ liegt.

Bei 33,3% 1,2-Anteilen sind also maximale Mengen von einzelnen 1,2-Bausteinen vorhanden. Das entspricht fast genau dem von uns festgestellten Zustand in der Kette des Radikal-Polymerisats (gef. 67% 1,4- 33% 1,2), eine immerhin bemerkenswerte Tatsache, die natürlich zufällig bedingt sein kann, vielleicht aber auch eine tiefere Bedeutung hat. Der mögliche Maximalwert der einzelnen 1,2-Stücke für 33,3% 1,2-Stücke insgesamt ist knapp 15%, für 30—33% 1,2 wären rund 14% 1,2-Einzelgänger, also pro Mol Butadien (= 54 g) 0,14 Mol Carboxyadipinsäure = 26,6 g. Soweit die Rechnung.

Die Praxis sieht hier leider anders aus. In der zweitfolgenden Arbeit wird gezeigt, daß beim Ozonabbau insbesondere auch bei der Nachoxydation mit Peressigsäure, aber auch bei der Oxydation mit Permanganat, weitergehende Oxydationsprozesse die normalen Reaktionen begleiten. Der oben eingeführte Zuschlag von 10% zur Bernsteinsäure-Ausbeute ging hierauf zurück. Es hat sich nun gezeigt, daß die Atomkombination, wie sie in den 1,2-Bausteinen vorkommt, ganz besonders anfällig für diesen zusätzlichen Abbau ist. Die normale Carbonsäure bildet sich zu höchstens 40—50%. Daneben entsteht das Keton $—CH_2 \cdot CO \cdot CH_2—$ und der diesem zugehörige sekundäre Alkohol, außerdem tritt an der Verzweigungsstelle auch z. T. völliger Bruch der Kette ein. Hiernach wird man von den oben angeführten theoretisch 26,6 g Carboxyadipinsäure pro 54 g Polymerisat höchstens 12—14 g erwarten dürfen, daneben müßte man nach 2-Keto- und 2-Oxyadipinsäure und schließlich auch nach Lävulinsäure suchen, in die die Ketoadipinsäure unter CO_2-Abspaltung leicht übergehen kann. Die Summe aller dieser Produkte entspräche dem einzeln stehenden 1,2 Baustein.

$$—CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH}{\overset{\displaystyle \cdot}{CH}} \cdot CH_2—$$
$$\qquad\qquad\quad \underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle \cdot\cdot}{CH}}$$

Eine im Sinne dieser Überlegungen ganz umfassende präparative Aufarbeitung größerer Oxydationsansätze von Butadien-Polymerisaten war bei Abschluß dieser Publikation noch nicht durchgeführt. Was wir bisher sagen können, ist lediglich, daß ein Mol (54 g) Butadien in polymerisierter Form mindestens 10 g = 0,053 Mol Carboxy-adipinsäure liefert. Das sind 37,5% der nach der Statistik maximal zu erwartenden Menge. Wir halten es für möglich und wahrscheinlich, daß eine beabsichtigte weitere ausführliche Bearbeitung des präparativen Problems zu einer wesentlich besseren Annäherung an den theoretischen Wert führen wird.

G. Butadien: Polymerisation durch Alkalimetalle (mit Eimers)

Aus den früheren Ergebnissen von Ziegler, Grimm und Willer und unseren im vorigen Abschnitt niedergelegten Erfahrungen mit der Radikalketten-Polymerisation des Butadiens ergibt sich nun folgendes: Beim Butadien liegt der bisher u. W. einzigartige Fall vor, daß eine polymerisationsfähige Substanz während der Polymerisation den Mechanismus des Polymerisationsprozesses gleichsam aufzeichnet. Die Schrift, die wir jetzt entziffern können, ist der Aufbau gemäß dem 1,2- und 1,4-Schema und die Art von dessen Ansprechen auf Änderungen in der Polymerisationstemperatur. Produkte, die sich bei tiefer Temperatur gebildet haben und hohe Anteile von 1,4-Butadienen enthalten, können z. B. nicht nach einem „metallorganischen" Wachstumsprozeß entstanden sein. Enthalten sie angenähert 65—70% 1,4-Butadiene, so sind sie wahrscheinlich Radikal-Polymerisate. Andererseits könnten Polymerisate mit überwiegend 1,2-Bausteinen nicht gut Radikal-Polymerisate sein, denn der Natur der Sache nach müssen alle Radikal-Polymerisate unabhängig von der speziellen Natur der Erreger gleichen Aufbau haben.

Unsere nach diesen Gesichtspunkten geplante Durchmusterung der verschiedenen Butadien-Polymeren steckt noch in den Anfängen. Immerhin sei als bemerkenswert schon heute mitgeteilt, daß ein für uns in Leverkusen hergestelltes Emulsions-Polymerisat aus reinem Butadien sich beim oxydativen Abbau praktisch genau so benimmt wie unsere Radikal-Polymerisate. Wir fanden etwa 38% Bernsteinsäure = korr. 42% oder 65% 1,4-Anteile. Das Produkt enthält vermutlich noch eine geringe Menge von Stabilisatoren, so daß der wahre Wert noch etwas höher, d. h. genau in der Gegend unseres für Radikal-Polymerisate wahrscheinlichsten Wertes von 67% liegt[35]). Dieses Ergebnis stützt die von verschiedenen Autoren vertretene Ansicht, daß die Emulsions-Polymerisation einem Radikal-Kettenmechanismus folgt.

Es sei hier jedoch vermerkt, daß Kolthoff, Lee und Mairs[36]) für ein gleichartiges Polymerisat mit Benzopersäure 77—78% 1,4-Diene in der Kette gefunden haben. Diese oxydimetrische Zahl würde einer Bernsteinsäure-Ausbeute von 61% entsprechen, ein Wert, der so stark von dem unsrigen abweicht, daß wir ihn für nicht gut möglich halten möchten. Ist unsere Benzopersäurezahl der Radikal-Polymerisate zu niedrig — genauer als auf „60—70"% konnten wir sie bisher nicht feststellen —,

[35]) Wie uns Herr W. Becker, Kautschuk-Abt. Leverkusen, mitteilt, hat R. Meyer, Buna-Werk Schkopau, schon 1943 innerhalb seiner Firma intern mitgeteilt, daß nach seinen Versuchen die Emulsions-Polymerisation des reinen Butadiens bei + 30°, + 50° und + 70° regelmäßig zu Produkten mit 69% 1,4-Bausteinen führe (Benzopersäuretitration).

[36]) Polymer Science 2, 223 (Tab. I) (1947).

so würde unser Schluß der statistischen Verteilung nicht ganz stimmen, und es wäre eine gewisse Bevorzugung einer abwechselnden Anordnung der 1,4- und 1,2-Butadiene nachgewiesen.

In allerjüngster Zeit haben E. J. Hart und A. W. Meyer[37]) dieses Problem mit Hilfe von Infrarot-Absorptions-Messungen bearbeitet. Sie fanden in Übereinstimmung mit Kolthoff, Lee und Mairs 20—23% 1,2-Butadiene bei reinen Butadien-Emulsions-Polymerisaten (mit Persulfat oder Redoxsystemen angeregt) und in Übereinstimmung mit uns praktisch keinen (bzw. genauer nur einen minimalen) Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Konstitution der Polymerisate. Trotz der Übereinstimmung dieser sämtlichen von amerikanischen Autoren nach verschiedenen Methoden gewonnenen Erfahrungen halten wir gewisse systematische Fehler für möglich. So benutzten Hart und Meyer als Eichwert für die 1,2-Bausteine den molekularen Extinktionskoeffizient 155 der 910 cm^{-1}-Bande des Octens-(1) mit endständiger Vinylgruppe. Es wäre noch zu prüfen, ob dieser Koeffizient bei Kohlenwasserstoffen mit seitenständigem Vinyl vom Typ unseres 5-Vinyldecans den gleichen Wert hat. Unzweifelhaft wäre das 5-Vinyldecan ein grundsätzlich besseres Vergleichsobjekt.

So werden durch den Vergleich unserer Ergebnisse mit den Erfahrungen der amerikanischen Autoren eine Reihe von Fragen aufgeworfen, deren Klärung erst weitere Untersuchungen bringen können.

Dem gleichen Typ der Radikal-Polymerisate dürfte vielleicht auch der bisher noch in seiner Bildungsweise rätselhafte „Natrium-Kohlensäure"-Kautschuk sein. Nach Erfahrungen älterer Autoren soll er in Aufbau und Verhalten dem Naturkautschuk besonders ähneln. Wir halten es für möglich, daß er ein Radikal-Polymerisat ist, angeregt durch NaOOC-Radikale, wie sie aus Natrium und CO_2 als Vorstufe zur (nachgewiesenen) Bildung von Natriumoxalat wohl entstehen könnten. Die Nachprüfung dieser Überlegung ist beabsichtigt.

Von besonderem Interesse war für uns die Übertragung unserer neuen Untersuchungsmethoden auf die durch freie Alkalimetalle angeregte Polymerisation. Von der Bildung des eigentlichen Butadien-Natrium-Kautschuks haben ja die Arbeiten des einen von uns über Polymerisation ihren Ausgang genommen. Diese Arbeiten führten zunächst zur Entdeckung der „metallorganischen Wachstumsreaktion", wie sie bei Alkalialkylen als Erregern rein und ungestört zum Ablauf kommt. Dieses Reaktionsprinzip ist dann erweitert und auf die Polymerisationserregung durch Alkalimetalle allein übertragen worden. Das Zieglersche Reaktionsschema sieht hiernach so aus:

1. Keimbildung: Addition von 2 Natriumatomen an Butadien

$$CH_2{:}CH\cdot CH{:}CH_2 + 2\,Na = Na\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_2Na$$

[37]) Am. Soc. 71, 1980 (1949); Ind. Engng. Chem. 41, 1570 (1949).

2. Wachstumsreaktion: metallorganische Synthese

$$Na(Bu)Na + n\,Bu = Na(Bu)_nNa.$$

Diesem Schema ist von anderer Seite, insbesondere von G. V. Schulz[38]) ein anderes entgegengesetzt worden, nämlich:

1. Keimbildung: Addition von 1 Natriumatom an Butadien

$$CH_2{:}CH\cdot CH{:}CH_2 + Na = Na\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_2—$$

2. Wachstumsreaktion: Radikalkette

$$Na(Bu)— + (n\text{-}1)Bu = Na(Bu)_n—$$

Über die Kettenabbruchs-Prozesse sei in beiden Fällen zunächst nicht gesprochen.

Für die erste Auffassung haben sich nun viele experimentelle Stützen beibringen lassen. Das gesamte diesbezügliche Material hat der eine von uns nach dem Stand von etwa 1943 im „Handbuch der Katalyse“[39]) ausführlich diskutiert, die wesentlichsten Punkte dieser Diskussion seien hier unter Ergänzung durch neue Erfahrungen wiederholt, da die Literaturstelle z. Zt. nur schwer zugänglich sein dürfte.

1. Bei Butadien ist zwar der Nachweis des primären Addukts Na(Bu)Na wegen zu rascher Folgereaktionen nicht möglich, dagegen haben Ziegler, Wollthan und Wenz[40]) schon vor längerer Zeit diese Reaktionsstufe beim Dimethylbutadien und Lithium verwirklicht.

2. Echte metallorganische Verbindungen treten sofort auf, sowie man Butadien und Natrium mit geeigneten dritten Verbindungen zusammenbringt, z. B. mit Triphenylmethan[41]) oder Isobutylen[42]). Die Bedingungen sind dabei so, daß eine unmittelbare Substitution der beiden Kohlenwasserstoffe durch Na zu $(C_6H_5)_3CNa$ oder $CH_2 : C\langle^{CH_2Na}_{CH_3}$ nicht in Frage kommt. Diese Produkte können nur auf dem Umweg über ein echtes Natriumaddukt des Butadiens gebildet sein.

3. Daß dieses Natriumaddukt vom Typ Na_2Bu sein muß, lehrt der stöchiometrische Verlauf der Umsetzung zwischen Butadien und überschüssigem Natrium + Methylanilin. Es bilden sich pro Mol Butadien genau 2 Mole Natriummethylanilin, dann bleibt die Reaktion stehen. Aus Butadien wird dabei 1,2-Dimethyläthylen. Es kann kaum anders als nach der Umsetzung

$$Na\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot Na + 2\,CH_3NHC_6H_5$$
$$= 2\,CH_3\cdot \underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{N}}\cdot C_6H_5 + CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH_3$$

entstanden sein.

[38]) Fortschr. d. Chemie, Physik und Technik der makromol. Stoffe, München und Berlin 1939, S. 46; Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **17**, 405 (1938).
[39]) Bd. 7, S. 116 ff., Wien 1943.
[40]) A. **511**, 86 (1934).
[41]) Unpubl. eigene Erfahrungen; vgl. Ziegler und Mitarb. A. **511**, 67 (1934).
[42]) W. N. Lwow, C. **1937**, II, 1356 (Orig. russ.).

4. Im Sinne dieser Erfahrungen ist Methylanilin (ebenso wie andere, primäre und sekundäre Amine) ein absoluter Inhibitor der Polymerisation durch Alkalimetalle. Die unter 3. beschriebene Reaktion müßte im Falle des Radikal-Ketten-Mechanismus sehr kompliziert, und zwar nach folgendem Schema verlaufen:

a) $$Na\cdot(Bu)\text{—} + CH_3\cdot NH\cdot C_6H_5 = H\cdot(Bu)\text{—} + CH_3\cdot \underset{\displaystyle Na}{\overset{\displaystyle |}{N}}\cdot C_6H_5$$

b) $$H(Bu)\text{—} + CH_3\cdot NH\cdot C_6H_5 = H(Bu)H + CH_3\cdot \overset{\displaystyle |}{N}\cdot C_6H_5$$

c) $$CH_3\cdot \overset{\displaystyle |}{N}\cdot C_6H_5 + Na = CH_3\cdot \underset{\displaystyle Na}{\overset{\displaystyle |}{N}}\cdot C_6H_5$$

Dabei müßte auch der unter b) formulierte Prozeß sehr rasch verlaufen, sonst sollte ja das Radikal H(Bu)— gleichfalls als wirksamer Keim der Radikalkette fungieren können. Dies ist nun nachprüfbar: Methylanilin sollte als wirksamer Inhibitor auch bei der durch zerfallendes Azoisobutternitril erregten Polymerisation fungieren. Tatsächlich hat aber dieses Amin, wie man leicht zeigen kann, in dem Falle gar keine inhibierende Wirkung, auch fehlen Additionsprodukte von $CH_3(C_6H_5)N\cdot$ an Butadien unter den Reaktionsprodukten völlig.

5. Als Regler für die Alkalimetall-Polymerisation werden immer wieder Äther — Dioxan, Vinyläther — genannt[43]). Diese Regler sollen die reaktionsfähigen Molekülenden nach einer gewissen durchschnittlichen Zahl von Wachstumsschritten zerstören. Spezifische Reaktionen zwischen Radikalen und Äthern sind nicht bekannt, wohl aber zwischen Äthern und alkalimetallorganischen Verbindungen. So deuten auch diese Beobachtungen der Polymerisationstechnik auf alkalimetallorganische Wachtumsformen hin.

6. Für die im Falle der reinen Alkalimetall-Polymerisation das Kettenwachstum begrenzenden Prozesse sowie über das Zustandekommen größerer Verzweigungen der polymeren Kette lassen sich auf der Basis der metallorganischen Wachstumsreaktion gleichfalls ganz plausible und aus dem Chemismus der Alkalialkyle folgende Vorstellungen entwickeln. Hierzu sei auf die oben erwähnte ausführliche Diskussion hingewiesen.

7. Ganz im Sinne der hier erläuterten Vorstellungen liegen weitere Ergebnisse, die R. E. Robertson und L. Marion[44]) beim Studium der Einwirkung von Natrium auf Butadien und Isopren in Mischung mit Toluol erhalten haben.

Hiernach schienen uns die Dinge wirklich soweit völlig klar zu liegen, daß uns das zu erwartende Ergebnis der Entzifferung der in den Alkalimetall-Polymerisaten selbst niedergelegten Aufzeichnung über den Bildungsmechanismus nicht zweifelhaft schien.

Es kam auch prompt heraus, daß die Alkalimetall-Polymerisate nicht nach einem Radikal-Ketten-Mechanismus entstehen können: Bei niederer Temperatur hergestellte (recht hochmolekulare) Natrium-Polymerisate

[43]) z. Bsp. D.R.P. 573 371, FP 686 960, AP 1 859 686, I. G. Farbenindustrie. D.R.P. 575 371, FP 695 299, I. G. Farbenindustrie. D.R.P. 520 104, FP 688 790, EP 334 184, I. G. Farbenindustrie.

[44]) Canad. Journ. Research, 26 B., 657 (1948). — Die Arbeit war uns bisher nur durch das Referat Chem. Abstracts. 1949, 1714[b] zugänglich. Die darin entwickelte Anschauung vom Mechanismus dieser Reaktion ist von K. Ziegler bereits 1943 publiziert worden (Handbuch der Katalyse, l. c. S. 131).

gaben keine nachweisbare Menge Bernsteinsäure. Der Versuch war allerdings in der Aufarbeitung etwas fehlerhaft, und kleinere Mengen der Säure — schätzungsweise einige Proz. — könnten übersehen sein, d. h. nach der Formel $q_{(B)} = q^2$ könnten immerhin 20—25% 1,4-Butadiene vorgelegen haben. (Die Benzopersäure-Titration unterblieb hier bisher.) Dies Ergebnis allein steht nicht im Widerspruch zum „metallorganischen" Reaktionsmechanismus. Nach Ziegler, Grimm und Willer wäre mit 20—25% 1,4-Bausteinen zu rechnen.

Als jetzt zwecks Gegenprobe die Alkali-Polymerisation bei höherer Temperatur (90°) durchgeführt wurde, gab der oxydative Abbau des Polymerisats rund 2% Bernsteinsäure. Selbst wenn man bei so kleinen Mengen mit großen Verlusten rechnet und den wahren Wert doppelt so hoch ansetzt, würde das wieder nur 20% 1,4-Butadiene bedeuten.

Dieser Wert widerspricht allem, was man unter den ausführlich geschilderten Voraussetzungen erwarten sollte. Bei 90° müßte der metallorganische Wachstums-Mechanismus nach Ziegler, Grimm und Willer etwa 80% 1,4-Bausteine oder etwa 60% der möglichen Höchstmenge an Bernsteinsäure liefern.

Hiernach wäre die Polymerisation durch Natrium allein weder eine metallorganische Synthese noch eine Radikalkette.

Dieses zunächst nach beiden Richtungen hin rein negative Resultat hat uns naturgemäß nicht wenig überrascht und zu weiteren Überlegungen angeregt. Die Ziegler-Grimm-Willersche Temperaturregel ist seiner Zeit für kalium- und lithiumorganische Wachstumskeime bewiesen worden. War die Intrapolation berechtigt, daß die gleiche Gesetzmäßigkeit auch für Natriumalkyle gelten müßte? Zur Nachprüfung haben wir die Polymerisation des Butadiens durch metallisches Lithium untersucht. Die Polymerisate gaben zwar mehr Bernsteinsäure — 5 und 7,5% in zwei 90°-Versuchen entspr. maximal höchstens 30% 1,4-Butadien — und gegen 4% Bernsteinsäure = 20% 1,4-Anteil bei + 20°. Wiederum sind die Tieftemperatur-Polymerisate etwa normal, die bei hoher Temperatur entstandenen Produkte abnorm aufgebaut. Ein systematischer Unterschied zwischen Na- und Li-polymerisaten besteht also nicht.

Man konnte weiter damit rechnen, daß die Hochtemperatur-Polymerisate sich etwa nachträglich in Berührung mit den Alkalimetallen unter Verschwinden von normalen 1,4-Bausteinen verändern, möglicherweise auch dann erst, wenn sich gleichzeitig in dieser Mischung noch Butadien polymerisiert. Das war wieder leicht nachzuprüfen. Bei unserer höchsten Versuchstemperatur (90°) war eine solche Wirkung an einem Li-alkylpolymerisat mit etwa 60% 1,4-Anteil nicht nachzuweisen. Bei 115° setzt nach vielstündigem Erhitzen eine leichte Abnahme der Bernsteinsäure-Ausbeute hart an der Fehlergrenze ein. Auch der Versuch

dieser Deutung unserer Ergebnisse versagt also. Nicht besser erging es anderen ähnlich angelegten Versuchen zum Nachweis etwaiger nachträglicher Veränderungen von Li-alkyl-Polymerisaten unter den Bedingungen unserer Hochtemperatur-Polymerisation[45]).

Es bleibt das nach allem Vorangegangenen offenbar paradoxe Resultat bestehen, daß die Polymerisation des Butadiens ausschließlich durch Alkalimetalle keinem der beiden bisher klar erkannten und wohlstudierten Reaktionsmechanismen zugehört, insbesondere auch keine oder wenigstens keine reine metallorganische Synthese ist. Eine solche Schlußfolgerung hat J. B. Bolland[46]) aus Beobachtungen ganz anderer Art für die Polymerisation des Isoprens durch Natrium schon einmal gezogen. Seine Gründe waren aber nicht zwingend, wie der eine von uns zeigen konnte[47]). Ob der Bollandsche Erklärungsversuch der Wirklichkeit nahekommt, soll hier nicht erörtert werden. Die vorliegende Arbeit soll im wesentlichen neue Versuchsergebnisse auswerten und verzichtet deshalb auf ein breites Ausspinnen theoretischer Überlegungen. Unser für die Alkalimetall-Polymerisation zunächst im Negativen steckengebliebenes Resultat soll den Ausgangspunkt weiterer Experimentalarbeiten bilden. Der Widerspruch zwischen den zahlreichen auf Seite 74 u. 75 zusammengestellten schwerwiegenden Argumenten für die metallorganische Synthese und unserer neuen Erkenntnis bleibt zunächst unüberbrückt.

Wir wollen zum Schluß dieses Abschnitts noch kurz darauf hinweisen, daß auch die bisher allerdings nur spärlich bekanntgewordenen Ergebnisse der Untersuchung technischer „Zahlenbunas" vielleicht eher mit unseren früheren Arbeiten über Alkalialkyl-Polymerisate in Einklang gebracht werden können. Diese Zahlenbunas werden unseren Informationen nach teils diskontinuierlich mit Natrium, teils kontinuierlich mit Kalium in jedem Fall in Gegenwart von Reglern — Vinylchlorid oder Vinyläther, sowie auch Dioxan — hergestellt. „Buna 85" soll, wie weiter oben schon diskutiert, etwa 50% 1,4- und 50% 1,2-Anteile enthalten. Er ist ein kontinuierliches K-polymerisat[48]).

Das diskontinuierliche Na-Polymerisat „Buna 32" enthält dagegen etwa 20—35%[49]) 1,4-Butadien. Die Zahlen liegen wesentlich höher als unsere höchsten an reinen Alkalimetall-Polymerisaten festgestellten Werte, jedoch sollte nach den bisher erkannten Gesetzmäßigkeiten des „metallorganischen Wachstumsprozesses" ein Unterschied in der Wirkung verschiedener Alkalimetalle nicht bestehen. Die nachgewiesenen Unterschiede könnten auf solche der Polymerisationstemperatur zurückgehen. Gemäß den Erfahrungen von Ziegler, Grimm und Willer[1]) sollte dann der Buna 32 bei 40—50°, der Buna 85 bei 60—70° in der

[45]) Unsere Ergebnisse befinden sich hier in Übereinstimmung mit denen von R. M. Ross, Am. Soc. **71**, 1130 (1949).

[46]) Proc. Roy. Soc. Ser. A. **178**, 24 (1942), C. 1942, I, 2633.

[47]) Handbuch der Katalyse, Bd. **7**, 125, Wien 1943.

[48]) Private Information.

[49]) 20%: niedrigster Wert der Literatur, oxydimetrisch bestimmt; 35%: aus 12% Bernsteinsäure durch Korrektion. Die starken Abweichungen lassen vermuten, daß hier der oxydimetrische Wert fehlerhaft ist, da die isolierte Bernsteinsäure eher einen Minimalwert definiert.

Reaktionszone entstanden sein. Über die gemessenen Polymerisationstemperaturen ist jedoch nichts bekannt. Vielleicht sind hier die Regler zugleich Inhibitoren des von uns vermuteten neuen Polymerisationstyps, so daß der metallorganische Mechanismus wieder klarer hervorträte. Wir können das heute nicht sagen, werden aber die Nachprüfung auch dieser Möglichkeit im Auge behalten.

Schließlich wollen wir noch kurz erwähnen, daß Kolthoff, Lee und Mairs[50]) nach der Benzopersäure-Methode die Temperaturregel von Ziegler, Grimm und Willer an Natrium-Polymerisaten des Butadiens zwischen +10° und +50° qualitativ bestätigt haben (26,5% 1,4 bei +10°, 41% bei +50°). Sie zitieren gleichartige Resultate von Yakubchik, Vasilev und Zhabina[51]) nach der Ozonmethode, die uns nur im Referat zugänglich waren[52]). Einen im Sinne von Ziegler, Grimm und Willer positiven Effekt erwähnt auch A. W. Meyer[53]). Auf der anderen Seite sind uns Beobachtungen von R. Meyer, Bunawerk Schkopau[54]) bekanntgeworden, nach denen bei 60° bzw. 100° hergestellte Natriumpolymerisate 28,4 bzw. 31,2% 1,4-Butadiene enthalten, also fast identisch aufgebaut sind. Da nähere Angaben über die Herstellung der Polymeren fehlen (Regler ?) lassen sich diese Erfahrungen zunächst noch nicht mit den eben diskutierten Resultaten in Beziehung setzen. Wir werden über diese Probleme weiterarbeiten.

Statistische Betrachtungen über den Aufbau von Mischpolymerisaten

In den voranstehenden Kapiteln werden auf Seite 65 ff. und 70 f. Fragen der Verteilungsstatistik der Komponenten in Mischpolymerisaten gestreift, über die jetzt zur Erläuterung zusammenfassend noch einiges gesagt sein soll. Diese Ausführungen erheben nicht den Anspruch der Originalität in mathematischer Hinsicht, sie erschöpfen sich in Anwendungen bekannter wahrscheinlichkeitstheoretischer Grundsätze. Ihr Inhalt ist aber unseres Wissens im Zusammenhang mit den hier in Frage stehenden Problemen noch nirgends klar zum Ausdruck gekommen, weshalb es uns richtig erscheint, hier einige unserer Überlegungen kurz zu erläutern.

Es sei N eine beliebig große Zahl von Molekülen zweier Komponenten a und b, die sich zu einem Mischpolymerisat vereinigen können, und es seien q und p die Bruchteile, die a bzw. b von dieser Gesamtzahl ausmachen (d. h. $q + p = 1$, $p = 1-q$), es sei also $N \cdot q$ die Zahl der Moleküle a, $N \cdot p$ $(=N \cdot (1-q))$ die Zahl der Moleküle b. Die Vereinigung der $N \cdot q$ Moleküle a und $N \cdot p$ Moleküle b zum langkettigen Riesenmolekül möge völlig regellos allein nach den Gesetzen des Zufalls vor sich gehen. Die Bausteine a und b in der Kette treten isoliert —bab—, ferner in Gruppen (mathematischer Fachausdruck „Iterationen") zu 2, 3, 4, 5....m aufeinanderfolgenden gleichartigen Bausteinen auf. Wie hängt dann unter den obengenannten Voraussetzungen die zu erwartende Häufigkeit dieser Gruppen $q_{(m)}$ und $p_{(m)}$ von der Größe der Bruchteile p und q ab ? Wobei unter Häufigkeit der Quotient Gesamtzahl der Gruppen : Gesamtzahl der Bausteine verstanden sei.

[50]) Polymer Science 2, 220 (1947).
[51]) Journ. Applied Chem. (USSR) 17, 107 (1944);
[52]) Chem. Abstr. 1945, 1565[1].
[53]) Ind. Engng. Chem. 41, 1570, 1572 (1949).
[54]) Briefliche Mitt. von Herrn W. Becker, Leverkusen.

Diese Aufgabe ist von der Wahrscheinlichkeitsrechnung längst gelöst. Es ergibt sich

$$q_{(m)} = p^2 \cdot q^m \text{ (für Komponente a)} \qquad (1)$$

$$p_{(m)} = q^2 \cdot p^m \text{ (für Komponente b)} \qquad (2)$$

d. h. es würden bei N Molekülen im ganzen

$N \cdot q_{(m)} = N \cdot p^2 \cdot q^m$ Gruppen zu m gleichen Molekülen der Art a und

$N \cdot p_{(m)} = N \cdot q^2 \cdot p^m$ Gruppen zu m gleichen Molekülen der Art b

zu erwarten sein[55]). Diese Beziehungen gelten allerdings nur unter der weiteren, in der Regel gegebenen Voraussetzung, daß m gegenüber N klein bleibt.

Es sei zunächst nach der Zahl der überhaupt entstehenden Gruppen gefragt. Die Zahl der aus a gebildeten Gruppen ($Z_{(a)}$) ist:

$$Z_{(a)} = N \sum_{m=1}^{m} p^2 \cdot q^m = N \sum_{m=1}^{m} q^m \cdot (1-q)^2$$

$$= N \cdot q(1-q)^2 \cdot (1 + q + q^2 + q^3 + \ldots \quad \ldots + \ldots q^{m-1})$$

wobei man offenbar keinen wesentlichen Fehler macht, wenn man die Summation des Ausdrucks in der Klammer bis $m = \infty$ fortsetzt, obwohl das eigentlich sinnlos ist. Die Summe der konvergierenden unendlichen geometrischen Reihe in der Klammer ist $\frac{1}{1-q}$ also:

$$Z_{(a)} = N \cdot q(1-q)^2 \cdot \frac{1}{1-q} = Nq(1-q) = Np \cdot q \qquad (3)$$

Ebenso

$$Z_{(b)} = N \cdot p(1-p) = N \cdot p \cdot q \qquad (4)$$

Ganz unabhängig von p und q ist also stets die Zahl der Gruppen der einen und der anderen Art einander gleich und $= N \cdot p \cdot q$. Dieser Ausdruck hat, wie man leicht ableiten kann, für $p = q = 0{,}5$ ein Maximum. Ein völlig statistisch aufgebautes 1 : 1 Mischpolymerisat aus N Einzelmolekülen hat hiernach je $N \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}5 = 0{,}25$ N-Gruppen gleicher Moleküle der einen und anderen Art.

Die gesamte durch die Formeln (1) bzw. (2) definierte Verteilungsstatistik läßt sich durch eine Schar von Kurven darstellen, die in Fig. 2 wiedergegeben ist. Jede einzelne Kurve der Schar gibt den Verlauf eines $q_{(m)}$ bzw. $p_{(m)}$ für alle denkbaren Werte von q bzw. p zwischen 0 und 1 wieder.

Die Maximumstellen der Kurven liegen, wie sich leicht zeigen läßt, jeweils bei $q = \frac{m}{m+2}$, d. h. es entstehen am meisten Einer für $q = 0{,}333$, Dubletten bei $q = 0{,}5$, Tripletts bei $q = \frac{3}{5} = 0{,}6$. Quadrupletts bei $q = \frac{4}{6} = 0{,}667$ und 5er Gruppen bei $q = \frac{5}{7} = 0{,}715$ usw.

[55]) Vgl. hierzu z. B. R. v. Mises, Wahrscheinlichkeitsrechnung und ihre Anwendung in der Statistik und Theoret. Physik, S. 106. Leipzig und Wien 1931. Für den Nachweis dieser Literatur (nach Abschluß unserer eigenen, zum gleichen Ergebnis führenden Überlegungen) sind wir Herrn Prof. Günther Schulz, Aachen, zu bestem Dank verpflichtet.

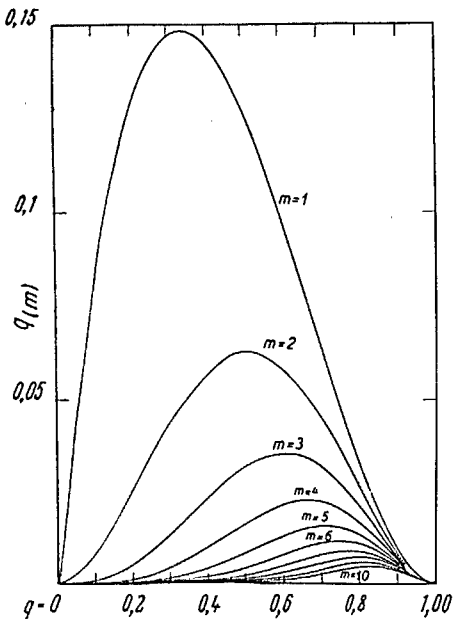


Fig. 2.
Häufigkeit von Gruppen aus m gleichen Gliedern in einem Mischpolymerisat in Abhängigkeit von dessen Zusammensetzung (Bedeutung der Zeichen siehe Text).

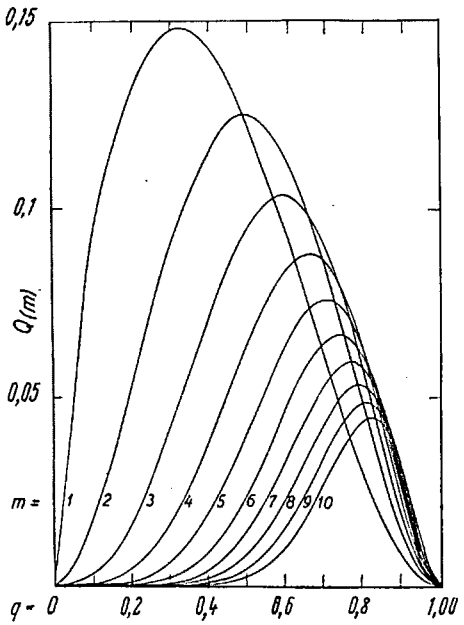


Fig. 3.
Häufigkeit der in Gruppen aus m gleichen Gliedern enthaltenen Moleküle einer Art in einem Mischpolymerisat in Abhängigkeit von dessen Zusammensetzung (Bedeutung der Zeichen sieheText).

Für viele chemische Betrachtungen ist es wichtig, auch noch nach der zu erwartenden Zahl der in Gruppen von m Gliedern vorkommenden Bausteine a bzw. b zu fragen. Diese ist offenbar zu beschreiben durch die Ausdrücke $m \cdot q_{(m)}$ und $m \cdot p_{(m)}$, wofür wir neue Buchstaben $Q_{(m)}$ bzw. $P_{(m)}$ einführen wollen. Auch diese Größen lassen sich durch eine Kurvenschar (Fig. 3) darstellen, die aus der Schar der Fig. 2 dadurch hervorgeht, daß man jede einzelne Ordinate im Verhältnis des angeschriebenen m vergrößert. Die Lage der Maxima verändert sich dabei nicht. Man erkennt aus Fig. 2, daß unter allen Umständen auch bei noch so großem q die Zahl der Gruppen zu m Gliedern größer ist als die jeder einzelnen zu $m + x$ ($x = 1, 2, 3$, usw.) Gliedern. Aus Fig. 3 ist zu entnehmen, daß bis $q = 0{,}5$ stets die meisten Bausteine als Einzelgänger auftreten müssen.

Will man nun im einzelnen wissen, welcher Aufbau für ein Mischpolymerisat bei irgendeinem gegebenen q zu erwarten ist, so braucht man nur längs der zu diesem q gehörenden Parallelen zur Ordinatenachse die Ordinaten der Schnittpunkte mit den einzelnen Kurven abzulesen. Die Ergebnisse einiger derartiger Operationen sind in den Diagrammen der Fig. 4 dargestellt (für $q = 0{,}1, 0{,}2, 0{,}3$ usw. bis 0,9).

Dabei entsprechen die schwarzen Felder der Darstellungsweise der Fig. 2 ($q_{(m)}$), die schwarzen + die zusätzlichen grauen derjenigen der Fig. 3 ($Q_{(m)}$).

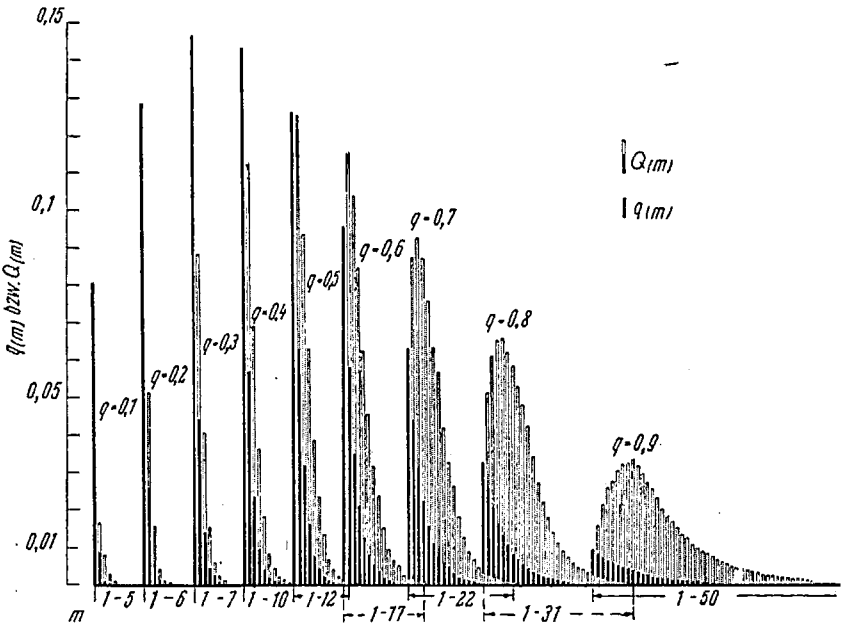


Fig. 4. Verteilung einer Komponente eines Mischpolymerisats auf Gruppen zu 1,2,3... m Gliedern in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Polymerisats (die Teilfiguren überdecken sich an einigen Stellen). (Bedeutung der Zeichen siehe Text.)

Die Figuren bringen exakt zum Ausdruck, was man auch gefühlsmäßig empfindet. Bei kleinem q gibt es fast nur einzelne Bausteine der weniger häufigen Art, wenig Dubletten und kaum höhere Gruppen. Mit steigendem q werden die Diagramme flacher, d. h. es wächst die Mannigfaltigkeit vorkommender Gruppen bei gleichzeitigem Fallen der Einzelhäufigkeiten der Gruppen. In jedem Diagramm ist die Summe aller schwarzen Längen gemäß (3) = q (1—q), die Summe der schwarzen und der gestrichelten Längen = q selbst. Schließlich gibt jedes Paar gleich weit von q = 0 und q = 1 entfernter Diagramme die zusammengehörigen Verteilungsfunktionen der selteneren und häufigeren Komponente eines Mischpolymerisats wieder. Die Summe der schwarzen und gestrichelten Strecken zweier solcher Diagramme ergibt jeweils 1.

Wichtiger als der Schluß vom gegebenen q bzw. p auf die Verteilung der Gruppen ist der umgekehrte Schluß von der irgendwie festgestellten Häufigkeit einer bestimmten Gruppe auf das zugrunde liegende q, oder, wenn q, wie es bei Mischpolymerisaten häufig der Fall sein wird, aus gesamtanalytischen Daten bekannt ist, der Vergleich einer durch gesonderte Experimente ermittelten bestimmten Gruppenhäufigkeit mit den durch die Kurvenscharen Fig. 2 bzw. Fig. 3 definierten Erwartungswerten. Dieser Vergleich gestattet sofort, festzustellen, ob eine rein statistische Verteilung vorliegt oder ob es sich um nichtstatistische Formen — Mosaikpolymerisate bzw. Polymerisate mit bevorzugtem Alternieren — handelt.

Beim polymeren Butadien als einem Mischpolymerisat aus isomeren Bausteinen gleicher Art läßt sich q aus gesamtanalytischen Daten nicht ermitteln. Hier würde eine analytisch scharfe Erfassung etwa der Einzelgänger einer Art

über die Kurven m = 1 der Fig. 2 oder 3 sofort den Rückschluß auf das zugrunde liegende 1—2/1—4 Verhältnis zulassen. Dies wurde auf Seite 70 u. 71 für einzelne 1,2-Butadiene diskutiert. Ein etwa festgestellter Wert von knapp 15% 1,2-Butadien-Einzelgängern (als 3-Carboxyadipinsäure) würde nach Kurve m=1 sofort auf etwa p = 0,33, d. h. 33% 1,2-Butadien und 67% 1,4-Butadien schließen lassen, wovon auf Seite 71 die Rede war. Mehr als die knapp 15% einzelner 1,2-Butadiene äquivalente Menge Carboxyadipinsäure könnte es bei einem statistisch aufgebauten polymeren Butadien nie geben. Fände man eines Tages bei irgendeinem polymeren Butadien mehr, so wäre darin eine Bevorzugung eines Turnus mit abwechselnd 1,2- und 1,4-Bausteinen erwiesen. Einstweilen kommt man mit diesen Überlegungen nicht zum Zuge, weil, wie weiter vorn gezeigt, die vorhandenen 1,2-Butadien-Einzelgänger bei weitem nicht quantitativ zu 3-Carboxyadipinsäure abgebaut werden können. Es galt uns hier nur darum, das Grundsätzliche klarzulegen, was in irgendeinem anderen ähnlichen Zusammenhang vielleicht einmal von Nutzen sein kann.

Die Frage, an der weiter vorn die statistische Betrachtungsweise mit sehr viel mehr Erfolg erprobt worden ist, war eine andere, nämlich: Wie ist der statistische Zusammenhang zwischen der beim Abbau des polymeren Butadiens erhaltenen Bernsteinsäure und dem Anteil an 1,4-Bausteinen? Es wurde dort die Behauptung aufgestellt, daß für großes N der Zusammenhang $q_{(B)} = q^2$ bestehe, wobei $q_{(B)}$ die Bernsteinsäureausbeute, in Bruchteilen der maximal denkbaren ausgedrückt, bedeutet. Das Verständnis dieses Zusammenhangs bereitet den Fachmathematikern, wie wir uns haben sagen lassen, schon aus sehr primitiven, dem chemischen Fachgenossen aber in der Regel nicht geläufigen Begriffen heraus keine Schwierigkeiten.

Man kann die Formel aber aus der eben entwickelten Verteilungsstatistik heraus ohne weiteres ganz elementar ableiten, und zwar entweder indem man für jede mögliche Gruppenlänge unter Zuhilfenahme von (1) die Zahl der zu erwartenden Bernsteinsäuren ausrechnet (0 für m = 1, $1 \times p^2 \cdot q^2 \times N$ für m = 2; $2 \times p^2 \cdot q^3 \times N$ für m = 3 usw.) und die erhaltenen Einzelmengen zu $\Sigma_{(B)}$ (Gesamtzahl der Bernsteinsäuren) addiert. Diese Operation führt zu dem Ausdruck $\Sigma_{(B)} = Nq^2 \cdot p^2(1 + 2q + 3q^2 + 4q^3 + \ldots + (m-1)q^m + \ldots)$, in dem die konvergierende Reihe in der Klammer den Wert $\frac{1}{(1-q)^2}$ hat, was sich gegen $p^2 = (1-q)^2$ aufhebt. Also $\Sigma_{(B)} = Nq^2$ und $q_{(B)} = \frac{(B)}{N} = q^2$. Oder man berechnet mit Hilfe von (3) die durchschnittliche Länge jeder Gruppe (Zahl der Bausteine einer Art: Zahl der Gruppen einer Art) zu $Nq : (Nq(1-q)) = \frac{1}{1-q}$ und weiß dann sofort, daß jede Gruppe im Durchschnitt $\frac{1}{1-q} - 1 = \frac{q}{1-q}$ Bersteinsäure gibt. Das ist mit der Zahl der Gruppen zu multiplizieren und ergibt dann wie oben $_{(B)} = \frac{q}{1-q} \cdot Nq\,(1-q) = Nq^2$ usw.

Das ist die Betrachtung für sehr langkettige Polymerisate. Für kurze Ketten aus n Einzelmolekülen gilt, wie auf Seite 67 erwähnt, die etwas modifizierte Formel $q_{(B)} = \frac{n-1}{n} q^2$. Zu dieser Beziehung kommt man leicht, wenn man sich eine große Zahl Z von Molekülketten des Polymerisationsgrads n systematisch aus Z Einzelmolekülen durch Zufügen weiterer Bausteine entstanden denkt und beachtet, daß Bernsteinsäure sich beim Abbau immer da bilden kann, wo sich zwei Bausteine a berühren. Zu Beginn dieses Gedankenexperiments hätte man $Z \cdot q$ einzelne a, die noch gar keine Bernsteinsäure liefern und außerdem $Z(1-q)$ einzelne b. Beim Übergang zu Molekülen mit 2 Bausteinen wären $Z \cdot q \cdot q = Zq^2$

Berührungen a · a zu erwarten (und außerdem, was aber an sich nicht interessiert, $Z(1-q)^2$ Berührungen b · b und je $Z\,q(1-q)$ Berührungen a · b und b · a). Der Baustein a käme an diesen neu angelegten Enden und ebenso nach jedem neuen Wachstumsschritt wieder $z \cdot q$ mal vor, weshalb auch bei jedem dieser Schritte wieder $Z \cdot q^2$ neue Berührungen a · a zu erwarten wären. Der schließlich erreichten Kettenlänge n entsprechen (n—1) derartiger Wachtumsoperationen, es sind somit offenbar insgesamt $Z\,(n-1) \cdot q^2$ Berührungen a · a zu erwarten. Die Zahl der Einzelbausteine ist $Z \cdot n$. Daher gilt $q_{(B)} = \frac{Z(n-1) \cdot q^2}{Z \cdot n} = \frac{n-1}{n} \cdot q^2$, was für großes n in die einfachere Formel $q_{(B)} = q^2$ übergeht.

Soweit die Statistik im Zusammenhang mit den in den voranstehenden Kapiteln behandelten Problemen. Wir möchten unsere Betrachtungen aber auch noch auf einen aus der Literatur bekanntgewordenen Fall anwenden: Nach V. Garten und W. Becker[56]) sind in einem aus 25 Teilen Styrol und 75 Teilen Butadien aufgebauten Buna S etwa 65—70% des gesamten Styrols isoliert, d. h. von Butadienmolekülen umschlossen, und etwa 35—30% gehäuft eingebaut. Auf das isoliert stehende Styrol wird aus der bei der Oxydation des Mischpolymerisats gebildeten β-Phenyladipinsäure geschlossen, die einem Kettenbruchstück 1,4-Butadien-Styrol-1,4-Butadien

$$\begin{array}{l} —CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2— \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$$

entspricht. Der Buna S enthält nach den Angaben der gleichen Autoren, nach der Benzopersäure-Methode bestimmt, 75% 1,4-Dien, d. h. 25% 1,2-Dien. Beachtet man, daß nicht nur Bruchstücke mit gehäuften Styrolen keine Phenyladipinsäure liefern, sondern auch die Einzelstyrole in den Kombinationen

1,2-Butadien-Styrol-1,4-Butadien und
1,2-Butadien-Styrol-1,2-Butadien,

so erkennt man, daß der Wert von 65 bis 70% (d. h. $q_{(1)} = 0{,}25^*) \times 0{,}65 - 0{,}70 = 0{,}162—0{,}175$) isoliert auftretender Styrole ein Minimalwert sein muß. Der wahre Anteil muß höher liegen, es sei denn, beiderseits von Styrol träten ausschließlich 1,4-Butadiene auf.

Nach Fig. 2 entspricht nun einem $q = 0{,}25$ ein $q_{(1)} = 0{,}14$ für den Fall der rein statistischen Verteilung von Styrol und Butadien in der Kette, d. h. $\frac{0{,}14}{0{,}25} \cdot 100 = 56\%$ des vorhandenen Styrols dürften unter diesen Umständen einzeln in der Kette verteilt sein. Da es tatsächlich mehr als 65—70% sind, so ergibt sich in diesem Fall klar, daß keine

[56]) Makromol. Chem. III, 101 (1949).
*) Anteil des Styrols im Mischpolymerisat!

statistische Verteilung vorliegen kann, sondern eine Begünstigung der alternierenden Anordnung als nachgewiesen gelten muß. Man kann diese Überlegung noch erweitern und verschärfen.

Nach Garten und Becker sollen rund 75% 1,4- und 25% 1,2-Butadiene vorliegen. Ist $q_{(1)}^{(w)}$ der wahre Bruchteil der Einzelstyrole unter den Gesamtbausteinen, $q_{(1)}$ der durch Phenyladipinsäure gemessene, so gilt die Beziehung:

Häufigkeit der Anordnungen

1,4-Bu-Styrol-1,4-Bu $0{,}75 \cdot q_{(1)}^{(w)} \cdot 0{,}75$ $= 0{,}5625\ q_{(1)}^{(w)}$	1,4-Bu-Styrol-1,2-Bu $0{,}75 \cdot q_{(1)}^{(w)} \cdot 0{,}25$ $= 0{,}1875\ q_{(1)}^{(w)}$
1,2-Bu-Styrol-1,4-Bu $0{,}25 \cdot q_{(1)}^{(w)} \cdot 0{,}75$ $= 0{,}1875\ q_{(1)}^{(w)}$	1,2-Bu-Styrol-1,2-Bu $0{,}25 \cdot q_{(1)}^{(w)} \cdot 0{,}25$ $= 0{,}0625\ q_{(1)}^{(w)}$

von denen hier nur das erste Glied interessiert, da offenbar

$$0{,}5625\ q_{(1)}^{(w)} = q_{(1)} \qquad \text{oder}$$

$$q_{(1)}^{(w)} = \frac{q_{(1)}}{0{,}5625} \qquad \text{ist.}$$

Für ein $q_{(1)}$ von 0,162—0,175 gilt somit $q_{(1)}^{(w)} = 0{,}288—0{,}310$. Da $q_{(1)}^{(w)}$ die Zahl 0,25 (d. h. den Bruchteil des im Mischpolymerisat vorhandenen Styrols) nicht übersteigen und sie nur dann erreichen kann, wenn alle Styrole isoliert auftreten, so ist die Wahrscheinlichkeit 0,75 für das 1,4-Dien als Baustein offenbar zu niedrig eingesetzt. Es liegt dann entweder ein methodischer Fehler der Benzopersäure-Titration vor oder die Styrolbausteine umgeben sich bevorzugt mit 1,4-Butadienen (was natürlich exakt durch verschiedene Geschwindigkeiten der möglichen Einzelreaktionen zu deuten wäre). Die Zahl 75% 1,4-Dien wäre dann ein Mittel zwischen einem höheren Wert in Nachbarschaft von Styrol und einem niedrigeren in größerer Entfernung davon. Mit 80—84% 1,4-Butadienen generell oder im eben besprochenen Sinne beiderseits des Styrols (es könnte auch auf einer Seite 100%, auf der anderen $(0{,}8)^2 \times 100$ bis $(0{,}84)^2 \times 100 = 64—70\%$ sein!) würde bei lauter Styrol-Einzelgängern genau die beobachtete Menge Phenyladipinsäure von 65—70% der maximal möglichen herauskommen. Denn dann wäre

$$0{,}65 — 0{,}70 \times q_{(1)}^{(w)} = 0{,}162—0{,}175,$$

d. h. $$q_{(1)}^{(w)} = \frac{0{,}162}{0{,}65} \quad \text{bzw.} \quad \frac{0{,}175}{0{,}7} = 0{,}25 = q_{(\text{Styrol})}$$

entsprechend 100% Einzelstyrolen.

Es ist nun bemerkenswert, daß Kolthoff, Lee und Mairs[57]) für gleichartige Mischpolymerisate den hier aus statistischen Gründen abgeleiteten Wert von mindestens 80% 1,4-Butadienen tatsächlich auch gefunden haben. Auch die Werte von Saffer und Johnson[58]) liegen in diesem Bereich. Hier stimmen also die Zahlen der amerikanischen Autoren besser mit unseren Überlegungen überein als im Falle der reinen Butadien-Radikal-Polymerisate.

[57]) Polym. Science 2, 225, Tab. III (1947).
[58]) Ind. Engng. Chem. 40, 54 (Tab. VI) (1948).

Garten und Becker geben nun weiter an: „Bei einem Mischpolymerisat aus 40 Teilen Styrol und 60 Teilen Butadien ist dieses Verhältnis (von 65—70% ‚isolierten' und 35—30% ‚gehäuften' Styrols) wesentlich verschoben, und zwar fand man analog 30% bzw. 70%."

Für $q = 0{,}4$ gilt $q_{(1)} = 0{,}145$ oder es sollten bei statistischer Verteilung $\frac{0{,}145}{0{,}4} \cdot 100 = 36{,}3\%$ des Styrols „isoliert" auftreten, während tatsächlich nur 30% als Phenyladipinsäure nachgewiesen worden sind.

Dieses Ergebnis ist nicht so eindeutig wie das oben diskutierte, jedoch sind auch diese „30" ein Minimalwert. Wären sie reell, so müßten wieder beiderseits der Einzelstyrole ausschließlich bevorzugt 1,4-Diene stehen. Diese im Falle des Buna S mit 25% Styrol wenigstens grundsätzlich denkbare Möglichkeit führt hier zu unhaltbaren Konsequenzen, denn die oben bei 25% Styrol sicher nachgewiesene Bevorzugung der Styrol-Einzelgänger wäre hier in ihr Gegenteil verkehrt. Daher darf man die Möglichkeit, daß beiderseits der Styrole bevorzugt 1,4-Butadiene auftreten, ausschließen, und dann natürlich nicht nur hier, sondern auch im ersten Fall. Bei 25% Styrol wären demnach sicher mehr als 65—70%, vielleicht sogar alle Styrole isoliert.

Die Korrektur der „30%" isolierter Styrole im Mischpolymerisat mit 40% Styrol fällt verschieden aus, je nach dem 1,4 : 1,2-Verhältnis des Butadiens, das man in Rechnung stellt. Bei 75% 1,4-Anteil würde $(0{,}75)^2 \cdot q_{(1)}^{(w)} = 0{,}3 \times 0{,}4$ oder $0{,}56\, q_{(1)}^{(w)} = 0{,}12$; $q_{(1)}^{(w)} = \frac{0{,}12}{0{,}56} = 0{,}214$ sein, d. h. es lägen $\frac{0{,}214}{0{,}40} \cdot 100 = 53{,}5\%$ einzelne Styrole statt statistisch 36,3% vor.

Rechnet man mit dem oben als möglich erkannten Wert von 80—84% 1,4-Butadienen, so heißt die Rechnung: $(0{,}80)^2\, q_{(1)}^{(w)} = 0{,}12$ bzw. $(0{,}84)^2 \cdot q_{(1)}^{(w)} = 0{,}12$ oder $q_{(1)}^{(w)} = 0{,}188$ bzw. 0,172, was $\frac{0{,}188}{0{,}40} \times 100$ bzw. $\frac{0{,}172}{0{,}40} \times 100$ oder 47 bzw. 43% isolierten Styrolen entspricht.

Auch diese Werte liegen höher als die statistische Erwartung von 36%, wenn das Ergebnis auch nicht so sinnfällig ist wie beim Buna S mit 25% Styrol. Das Ergebnis basiert auf der Korrektheit der Ausbeutebestimmung der Phenyladipinsäure zur Kennzeichnung der isolierten Styrole. Diese definiert selbst unzweifelhaft nur einen Minimalwert, dessen Abweichung von der Wirklichkeit vermutlich um so größer ist, je mehr Reaktionsprodukte anderer Art nebenher gebildet werden, wie es bei dem 40% Styrol-Mischpolymerisat wohl der Fall ist.

Die Diskussion der aus der Literatur bekanntgewordenen Kennzahlen der verschiedenen Buna-S-Sorten unter den hier neu eingeführten statistischen Gesichtspunkten führt somit zu der Erkenntnis, daß eine nicht statistische Anordnung mit Bevorzugung des Alternierens von Styrol und Butadien vorliegen muß. Im technisch üblichen Polymerisat mit 25% Styrol stehen vermutlich fast alle Styrole einzeln in der Kette.

Herr W. Becker, Leverkusen, hat gegen unsere die Butadien-Styrol-Mischpolymerisation betreffenden Ausführungen gewisse Bedenken deshalb geäußert, weil wegen der verschiedenen Polymerisationsgeschwindigkeiten der zwei Komponenten das Verhältnis Butadien : Styrol sich im Laufe der Mischpolymerisation ändere und deshalb die Dinge komplizierter lägen, als hier angenommen worden ist: Das Styrol polymerisiere bekanntlich stark vor. Unsere Überlegungen haben keineswegs die statistische Verteilung der zwei Komponenten zur Voraussetzung, sie basieren vielmehr auf dem Vergleich experimentell gefundener Zahlen mit den gemäß der Statistik allenfalls möglichen. Unser Schluß erscheint uns wenigstens für den Buna S mit 25% Styrol zwingend. Im übrigen sollen unsere Ausführungen vor allem eine Anregung sein. Die Bedenken des Herrn W. Becker könnten dadurch beseitigt werden, daß man nochmals Mischpolymerisate untersuchte, die bei wechselndem Komponenten-Verhältnis, aber ganz kleinem Umsatz hergestellt wurden. Auf das Mischungsverhältnis Butadien : Styrol in der Kette könnte in diesem Fall nur aus der Analyse des Polymerisats, nicht aus dem ursprünglichen Verhältnis der Monomeren geschlossen werden.

Beschreibung der Versuche

Addierende Alkylierung mit Lithiumalkylen und Halogenverbindungen

1. In eine Mischung von 64 g Lithiumbutyl, 92,5 g n-Butylchlorid (je 1 Mol) und 500 ccm abs. Äther leitete man unter Stickstoff im Verlauf einer Stunde bei +25° unter gutem Rühren und unter Kontrolle mit einem Strömungsmesser etwas weniger als ein Mol Butadien (die genaue Menge steht wegen gewisser Schwankungen des Gasstroms nicht ganz fest) ein und ließ dann noch etwa ½ Stunde stehen. Die Aufarbeitung nach Zersetzung mit Wasser usw. ergibt 151,6 g Reaktionsprodukt (für genau 1 Mol Butadien wären 170 g zu erwarten), das bei 3 mm Hg an einer Widmer-Kolonne vorfraktioniert wurde: I. 116 g Sdp. 60—77°, II. 21,7 g 110—122°, III. 14,9 g Rückstand. Die Dodecen-Fraktion I macht somit etwa 75% aus.

2. Zur Darstellung größerer Mengen der Reaktionsprodukte diente folgende Variante: 3 l Äther, 2,8 Mol Lithiumbutyl, 3,2 Mol Butylchlorid, 2,8 Mol Butadien während 7 Stunden. Darauf nochmals 1,9 Mol Lithiumbutyl und 2,05 Mol Butylchlorid zugesetzt und 1,75 Mol Butadien eingeleitet (4 Stunden). Erhalten von der rohen Dodecen-Fraktion: 612 g (77%).

Ähnlich 1. die Versuche bei tieferer Temperatur, Ausbeuten in derselben Größenordnung.

3. Bei hoher Versuchstemperatur ist die thermische Unbeständigkeit des Lithiumbutyl für sich und in Berührung mit Äther zu beachten. Daher verfuhren wir in folgender Weise: Ein 2-l-Rührautoklav wird durch mehrmaliges Evakuieren und Einfüllen von Stickstoff luftfrei gemacht, worauf durch eine verschraubbare Öffnung im Deckel 1 l absol. Äther und 27 g (0,5 Mol) Butadien und 92,5 g (0,75 Mol) Butylchlorid eingebracht werden. Vorher hatte man bei geöffnetem Autoklaven eine dünnwandige gläserne Ampulle mit nach innen eingezogenem Boden, enthaltend 0,75 Mol conc. 10-m-Lithiumbutyl, am Deckel in geeigneter Weise derart befestigt, daß die Rührvorrichtung frei arbeiten konnte. Nach dem Aufpressen eines Schutzdruckes für die Stopfbüchse von 10 Atm. Stickstoff und raschem Anheizen auf 86° stieg der Druck auf 60 Atm. an, was von der Glasampulle gerade noch vertragen wurde. Bei laufendem Rührer preßten wir dann weiter Stickstoff auf. Die Ampulle zerbrach meist bei wenig über 100 Atm. Die Temperatur schnellte auf 122° hinauf, der Druck stieg auf 155 Atm., um

dann rasch auf 80 Atm. abzufallen. Man preßte dann Wasser in den Autoklaven ein, kühlte, blies den Druck ab und arbeitete auf. Erhalten: 46 g roher Dodecenfraktion.

4. Ähnlich diesen Mustern sind alle anderen in Tab. 2 und 3 des allgemeinen Teils erwähnten Versuche ausgeführt worden. Mit Dimethyläther als Lösungsmittel wurde bei —50° unter normalem Druck gearbeitet. Nach dem Vermischen der Komponenten blieb der Ansatz noch 12 Stunden stehen und erwärmte sich dabei allmählich bis knapp an den Sdp. des Lösungsmittels. Die Zersetzung des unverbrauchten Lithiumalkyls mit Alkohol erfolgte noch im Dimethyläther, um sicher zu gehen, daß die Reaktionskomponenten nicht etwa erst nach Wegsieden des Äthers miteinander reagierten.

Der Versuch in Dimethyläther mit Butylchlorid entsprach in der Ausführung weitgehend der Umsetzung in Äther bei höherer Temperatur im Autoklaven. Beginn bei Zimmertemperatur, spontaner Temperaturanstieg bis +50°.

Bei Kohlenwasserstoffen als Lösungsmitteln muß man wegen der darin sehr verlangsamten Reaktion längere Zeit stehenlassen und den Verlauf durch Titration des noch vorhandenen freien Alkalis in gezogenen Proben kontrollieren. In Isopentan z. B. war die Umsetzung nach 96 Stunden bei 25° erst zu etwa ¾ abgelaufen. Das erste ausgefallene Lithiumchlorid zeigte sich nach 20 Stunden.

Die vielen den Zahlen der Tab. 1—3 im allgemeinen Teil zugrunde liegenden Feindestillationen an der analytischen 1-m-Drehbandkolonne seien hier übergangen, insbesondere sei von der Wiedergabe der zahlreichen Destillierkurven abgesehen.

Im großen diente zur Trennung des Dodecens-(6) und 5-Vinyldecans eine Kolonne mit versilbertem Vakuummantel von 120 cm Länge und 2,5 cm ∅, gefüllt mit 2 mm Drahtspiral-Füllkörpern aus 0,2 mm V2A-Draht. Zahl der theoretischen Böden etwa 35, totale Kondensation, Rücklaufverhältnis etwa 1 : 30. Druck in der Apparatur 18,5 mm, durch Barostaten konstant gehalten.

Bilanz einer Destillation: Vorlauf 65 g, reines 5-Vinyldecan (Sdp. 96°,0), 540 g, Zwischenfraktion 38 g, reines Dodecen-(6) (Spd. 99°,3) 1132 g, Rückstand 39 g, zusammen 1814 g. Das Mengenverhältnis der beiden Isomeren ist in diesem Großversuch etwas günstiger für den verzweigten Kohlenwasserstoff als in den Kleinversuchen zur Feststellung des Einflusses der Versuchsbedingungen (1 : 2,1 statt 1 : 2,5 — 2,9, was wohl auf einen systematischen Fehler der Kleindestillationen zurückzuführen, aber für die im allgemeinen Teil gezogenen theoretischen Schlüsse belanglos ist).

Dodecen-(6) Sdp. 212°,9/745 bzw. 99°,3/18,5
$n_D^{20} = 1{,}4328$ $d_4^{20} = 0{,}7597$
$C_{12}H_{24}$ Ber. C 85,6 H 14,4
Gef. » 85,6 » 14,4

5-Vinyldecan Sdp. 199°,9/745 bzw. 90°,0/18,5
$n_D^{20} = 1{,}4291$ $d_4^{20} = 0{,}7570$
$C_{12}H_{24}$ Ber. C 85,6 H 14,4
Gef. » 85,9 » 14,2

Weitere nach diesem Verfahren (meist in kleinem Maßstab) dargestellte Kohlenwasserstoffe:

Aus Lithiumäthyl, Butadien und Äthylbromid:
Octen-(4) Sdp. 121°,3—121°,5/747 $n_D^{20} = 1{,}4122$ $d_4^{20} = 0{,}7174$

Aus Lithiummethyl, Butadien und n-Butylchlorid:

Nonen-(3) Sdp. 148—148°,2/765 $n_D^{20} = 1{,}4191$ $d_4^{20} = 0{,}7334$

Aus Lithiumbutyl, Butadien und Äthylbromid:

Decen-(4) Sdp. 170°,6/761 bzw. 81°,5—81°,7/37,5
$n_D^{20} = 1{,}4243$ $d_4^{20} = 0{,}7404$

Aus Lithiumbutyl, Butadien und Propylbromid:

Undecen-(5) Sdp. 192°,2/761 bzw. 95°,5—95°,8/31,5
$n_D^{20} = 1{,}4289$ $d_4^{20} = 0{,}7511$

Aus Lithiumbutyl, Butadien und iso-Propylchlorid:

2-Methyldecen-(4) Sdp. 185°,2/761 bzw. 93°, 5—93°,6/38
$n_D^{20} = 1{,}4266$ $d_4^{20} = 0{,}7455$

Die zugehörigen Vinylparaffine, von denen jeweils nur wenige ccm anfielen, wurden in diesem Falle außer durch die jeweils um etwa 8—10° tiefer liegende „Treppenstufe" der Destillierkurve meist nicht näher charakterisiert.

Die Hexadecadiene. Bei der ersten Rohdestillation der Reaktionsprodukte aus Butadien, Lithiumbutyl und Butylchlorid an einer mäßig wirksamen Widmer- oder Vigreux-Kolonne i. V. fallen als Nebenprodukte Anteile an, die bei 70°—105° /0,5 mm sieden. Sie enthalten die Hexadecadiene, deren Bildungsverhältnisse bei verschiedenen Temperaturen durch die Siedekurven der Fig. 1 beschrieben sind.

Fraktion I: 5,7-Divinyldodecan (IX)
Sdp. 108°,5/6 $n_D^{20} = 1{,}4468$ $d_4^{20} = 0{,}7894$
Benzopersäuretitration: 1,5% mittelständige Doppelbindungen.

Fraktion II: 6-Vinyltetradecen-(8) und 5-Vinyltetradecen-(8) (VIIIa + b)
Sdp. 119°,0/6 $n_D^{20} = 1{,}4486$ $d_4^{20} = 0{,}7870$
Benzopersäuretitration: 52% mittelständige Doppelbindungen.

Fraktion III: Hexadecadien-(6,10) (VII)
Sdp. 130°,0/6 $n_D^{20} = 1{,}4523$ $d_4^{20} = 0{,}7907$
Benzopersäuretitration: 98% mittelständige Doppelbindungen.

Lithiumphenyl, Butadien und Halogenalkyl

820 ccm 0,84 n-ätherische Lithiumphenyllösung (0,69 Mol) wurden bei Zimmertemperatur mit 0,69 Mol = 95 g Butylbromid versetzt, worauf man während 160 Minuten 28 g = 0,52 Mol Butadien einleitete. Die Volumenzunahme durch die Zusätze müßte (bei Additivität) etwa 120 ccm betragen, d. h. die Normalität müßte ohne Reaktion auf 0,735 n zurückgehen. Tatsächlich betrug sie aber bei Beendigung des Butadien-Einleitens 0,37 n, d. h. es hatte sich bis dahin etwa die Hälfte umgesetzt. Nach weiteren 2½ Stunden war die Normalität auf 0,2 n, nach insgesamt 8 Stunden auf 0,07 n zurückgegangen. Da das Butylbromid mit den Additionsprodukten von Lithiumalkylen an Butadien sehr rasch reagiert, ist offenbar die langsame Addition des C_6H_5Li an Butadien geschwindigkeitsbestimmend.

Nach einem gewissen, im wesentlichen aus Butylbenzol bestehenden Vorlauf folgten 69 g einer bei 125—135° (20 mm) siedenden Hauptfraktion, von der 50 ccm bei 14 mm Druck feinfraktioniert wurden, wobei sich folgendes Bild ergab: Anstieg bis 120°,3 : 5 ccm. Konstant 120°,3 6 ccm, bis Mitte des Anstiegs zur nächsten Fraktion: 3 ccm (also gesamte niedrig siedende Komponente 9 ccm + 1—2 ccm im Anstieg vom Vorlauf). Von Mitte Anstieg bis zur nächsten Stufe 4 ccm, konstant bei 135°,8: 28 ccm. Rest 4 ccm. Demnach Mengenverhältnis der zwei Komponenten etwa 10 : 32 = 24 : 76.

3-Butyl-4-phenyl-buten-(1) (XIII, R = C_6H_5)

Sdp. = 120°,3—121°,0/14 $n_D^{20} = 1{,}4969$ $d_4^{20} = 0{,}8719$

1-Butyl-4-phenyl-buten-(2) (XII, R = C_6H_5)

Sdp. 261°,6/761 bzw. 135°,8/14 $n_D^{20} = 1{,}4983$ $d_4^{20} = 0{,}8704$

$C_{14}H_{20}$ Ber. C 89,3 H 10,7
Gef. » 89,3 » 10,8

Cyclohexadien-(1,3). Je 1,63 Mol Li · C_4H_9 und C_4H_9Cl in 500 ccm Äther + 1,22 (97 g) Mol Cyclohexadien-(1,3) nach Art des Versuchs 1 mit Butadien gaben bei 1 mm: 1. 106 g Sdp. 81—87°, 2. 51,4 g Sdp. 148—160°, 3. 23 g 160—240° und 3 g Rückstand. Die Tendenz zur Bildung von Produkten mit mehr als 1 Mol Dien ist also größer als beim Butadien. Feinfraktionierung:

Dibutylcyclohexen niedrig siedende Komponente 117° (12,5 mm)

$n_D^{20} = 1{,}4615$ $d_4^{20} = 0{,}8329$

$C_{14}H_{28}$ Ber. C 86,5 H 13,5
Gef. » 86,7 » 13,3

hoch siedende Komponente 123° (12,5 mm)

$n_D^{20} = 1{,}4600$ $d_4^{20} = 0{,}8296$

Destillierkurve: Anstieg bis 117°	6,7%		Verhältnis
1. waagerechte Stufe 117°	30,0%	44*	46 : 54
Anstieg	22 %		
2. waagerechte Stufe 123°	41,3%	52*	1 : 1,2

* Diese Zahlen sind jeweils die Summen Hauptfraktion + ½ der Anstiegsfraktion.

Die beiden Dibutylcyclohexene geben bei Ozonspaltung und Nachoxydation mit Acetpersäure in guter Ausbeute zwei Dibutyladipinsäuren vom gleichen Schmp. 84°, die in Mischung aber eindeutige Depressionen zeigen (68°). Von den Dimethylestern der beiden Säuren wird der aus niedriger siedendem Dibutylcyclohexen erheblich schneller verseift als der aus dem höher siedenden.

Cyclohexadien wurde in orientierenden Versuchen auch mit Lithiumphenyl und Butylbromid (besser -chlorid) umgesetzt. Zur Erzielung einer guten Ausbeute muß man längere Zeit stehenlassen und die Behandlung mit den beiden Reagentien mehrfach wiederholen, wobei natürlich größere Mengen Butylbenzol nebenher entstehen. Cyclohexadien addiert in der ersten Phase Lithiumphenyl offenbar besonders langsam.

5-Phenyldecan (XVI). 78 g Styrol (0,75 Mol) je 1 Mol Li-butyl und Butylchlorid in 700 ccm Äther. Ausführung analog Butadien Vers. 1. Während des Zutropfens des Styrols färbt sich die Mischung rot. Die Farbe verschwindet einige Minuten nach Zugabe des letzten Styrols. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes gehen bis auf wenige Tropfen Vorlauf, 2 g Nachlauf und 8 g Rückstand 142,3 g = 87% d. Th. 5-Phenyldecan konstant bei 86,5—87° (0,5 mm) über. $n_D^{20} = 1{,}4831$ $d_4^{20} = 0{,}8563$

$C_{16}H_{26}$ Ber. C 88,0 H 12,0
Gef. » 88,0 » 12,0

Zum Vergleich dieser glatten Umsetzung mit der Reaktion ohne Halogenalkyl tropften wir zunächst 0,5 Mol = 52 g Styrol in 400 ccm 1,3 n ätherische Lithiumbutyllösung bei 25° während 1 Stunde ein — intensive Rotfärbung der Lösung — und ließen noch ½ Stunde stehen. Die Aufarbeitung ergab: 19 g Hexylbenzol vom Sdp. 44° (0,5 mm), 22,7 g vom Sdp. 110—115° im Höchstvakuum, 21,3 g Rückstand, d. h. die 52 g Styrol hatten insgesamt nur 11 g statt 30 g (½ Butan) zugenommen und die Ausbeute an Hexylbenzol betrug 23% der maximal möglichen.

1,2-Diphenylhexan (XVII). Analog dem vorigen Versuch, aber mit Lithiumphenyl und Butylbromid. Ausbeute an Hauptprodukt: 78% d.Th. Sdp. 122—124° (0,6 mm); $n_D^{20} = 1{,}5405$ $d_4^{20} = 0{,}9512$

$C_{18}H_{22}$ Ber. C 90,7 H 10,3
Gef. » 90,9 » 10,3

1,2-Diphenylbutan (XVIII). Ebenso, aber mit Äthylbromid, Ausbeute 66% d. Th., Sdp. 155—156° (15,5 mm); $n_D^{20} = 1{,}5530$ $d_4^{20} = 0{,}9476$

$C_{16}H_{18}$ Ber. C 91,3 H 8,7
Gef. » 91,4 » 8,7

Addierende Alkylierung mit Radikalen unter Verwendung von Grignardschen Verbindungen

Als präparative Methode hat dieses Verfahren keine Bedeutung, da die Ausbeuten schlecht sind. Nach mannigfachen Versuchen, die zum Teil gerade nur eine Andeutung der gewünschten Reaktion erkennen ließen, kamen wir zu folgender Ausführungsform des Verfahrens:

Die ungesättigte Komponente wird in absol. Äther mit der notwendigen Menge trocknen Silberbromids oder auch entwässerten und im Hochvakuum getrockneten Kupfer-II-chlorids in fein gepulverter Form versetzt, bei Butadien als Komponente auf mindestens —15 bis —20° gekühlt und lebhaft unter Stickstoff gerührt. Dann läßt man über viele Stunden hinweg das Grignardsche Reagens ganz langsam und kontinuierlich zufließen[59]). Das umgekehrte Verfahren, das Metallhalogenid ganz allmählich in die Mischung der 2 anderen Komponenten einzutragen, verbürgt zwar eine raschere Reduktion des Halogenids, hat aber den Nachteil, daß sich die Operation viel schwieriger automatisch ausführen läßt und führt offenbar zu derart stoßweiser Entwicklung der Radikale, daß der Effekt sehr klein ist. Entscheidend für die Ausbeute ist offenbar eine möglichst niedrige stationäre Radikalkonzentration.

[59]) Vorrichtung: Vgl. A. 504, 94 (1933).

Versuche mit Butadien

1 Mol AgBr, 2 Mol Butadien, 1,2 Mol C_4H_9MgBr. Dauer 71 Stunden. Absaugen des Silbers, Zersetzen mit Säure, Aufarbeitung durch Destillation. Octan, dann 3,1 g Sdp. 70—100°, 27 g Sdp.$_{0,2}$ 95—106°, Hauptmenge bei 98—101°. Rückstand 16 g, also nur geringe Polymerisation des Butadiens.

Dasselbe aber mit 0,9 Mol $CuCl_2$: 51 g Reaktionsprodukt: 12,5 g Sdp. 70—95°, 51 g (95—130°), 20,3 g (130—140°), Rückstand 12 g. (In diesen Versuchen haben etwa 30—40% der gebildeten Butylradikale mit dem Butadien reagiert.)

Die ersten Fraktionen von diesen und einigen anderen Versuchen wurden feinfraktioniert, wofür insgesamt 25 ccm Material zur Verfügung standen (1-m-Drehband). Die Destillierkurve weist innerhalb eines Anstiegs von 70 auf 90° zunächst zwei schwach ausgeprägte Haltepunkte bei 74—76° (18,5 mm) und 87—88° (18,5 mm) auf, zusammen bis zum Beginn der konstanten ersten Hauptfraktion 7 ccm = 28%. Die Natur der hier vorliegenden Substanzen konnte bei der geringen Menge nicht aufgeklärt werden. Dann folgten 6 ccm konstante Fraktion 90°, 2,5 ccm Übergang bis 100°,3 und 5 ccm konstante 2. Hauptfraktion bei 100°,3 Rückstand 4,5 ccm.

Die beiden konstanten Fraktionen sind unzweifelhaft:
5-Vinyldecan Sdp.$_{18,5}$ 90° (90°); n_D^{20} = 1,4290 (1,4291) und
Dodecen-(6) Sdp.$_{18,5}$ 100°,3 (99°,3); n_D^{20} = 1,4329 (1,4328)
In Klammern die an den Produkten aus Butadien, Butylchlorid und Lithiumbutyl gemessenen Werte.

Die bei 130—140° (8 mm) bzw. 95—106° (0,2 mm) siedenden Hauptanteile der ersten rohen Destillation mußten die Hexadecadiene enthalten. Ihre Feindestillation (bei 5,5 mm) ergab bei 30 ccm Einsatz folgendes Bild: Siedebeginn 106°, Anstieg auf 122°,3 über 5 ccm hinweg mit einer deutlichen Abflachung der Kurve zwischen 114 und 116° (etwa 2 ccm). Dieser Haltepunkt entspricht dem 2fach verzweigten Produkt. Hier im Gegensatz zu dem entsprechenden 5,7-Divinyldecan aus den Versuchen mit Lithiumalkylen wohl vornehmlich 6,7-Divinyldecan (vgl. die Erfahrungen beim Styrol!). Dann 11 ccm konstant 122°,5 —122°,6 (Mischung der beiden einfach verzweigten Isomeren). — 5 ccm Anstieg auf 133°,6, 7 ccm bei 133°,6 konstant (Hexadecadien—(6,10)).

Vergleich der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Hexadecadiene hergestellt: (A) durch lithiumorganische Synthese, (B) mit Radikalen.

		Sdp.*)	n_D^{20}	d_4^{20}
1. Divinyldodecan	A (6,8)	108°,5 (6 mm)	1,4468	0,7849
	B (6,7 ?)	114° (5,5 mm)	—	—
2. 6-Vinyltetradecen-(8) + 5-Vinyltetradecan-(8)	A	119° (6 mm)	1,4486	0,7870
	B	122°,5 (5,5 mm)	1,4485	0,7879
3. Hexadecadien-(6,10)	A	130° (6 mm)	1,4523	0,7907
	B	133°,6 (5,5 mm)	1,4515	—

*) Die Abweichungen in den Siedepunkten bei 2. und 3. sind für 2 zu ganz verschiedenen Zeiten von verschiedenen Bearbeitern durchgeführte Feindestillationen normal und beruhen auf Fehlern in der Druckmessung, die in diesem Druckbereich sehr viel ausmachen. Die größere Differenz bei 1. beruht vielleicht auf dem verschiedenen Bau der Kohlenwasserstoffe, vielleicht aber auch auf dem bei 1. B in der Siedekurve nur schwach angedeuteten Vorkommen der Komponente.

Über Titration der Produkte mit Benzopersäure vgl. S. 119.

Butadien und Phenylradikale

Versuch analog dem vorigen mit $CuCl_2$ und C_6H_5MgBr. Dauer 69 Stunden. Bis 100° nicht flüchtiges Reaktionsprodukt: 53 g. Davon sind 26 g Diphenyl (Sdp. 70—80°),(0,2 mm), 5,5g sieden von 80—110° (0,2 mm), 3,2 g von 110—140°, Rückstand etwa 15 g.

Etwa 2 g der zweiten Fraktion wurden mit Chloranil verschmolzen, wobei deutlich Reaktion eintrat, dann nach Zugabe von genügend Äther solange mit verdünnter Lauge zur Entfernung des Cloranils ausgeschüttelt, bis die Lauge farblos blieb. Der Äther hinterließ jetzt einen rasch erstarrenden Rückstand. Aus Benzol + Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 150—151°,5. Mischprobe mit 1,4-Diphenylbutadien (Schmp. 152°).

Aus Fraktion 3 schieden sich farblose Kristalle aus. Schmp. 204—206°, vermutlich ein Diphenyloctadien. Zur Dehydrierung reichte die Menge nicht. Molgew. (nach Rast) 260. Ber. für $(C_6H_5)_2C_8H_{12}$ 262.

Styrol und Propylradikale

409g(3,9 Mol) Styrol, 225 g (1,2 Mol) AgBr, 1,5 Mol ätherisches $C_3H_7 \cdot Mg \cdot Br$. Eiskühlung, Stickstoffatmosphäre, Dauer 8½ Stunden. Nach dem Zersetzen bliesen wir zunächst alles Flüchtige erschöpfend mit Wasserdampf ab, wobei große Mengen Styrol und Hexan übergingen. Es blieben 132,5 g zähflüssiger Rückstand, aus dem im Höchstvakuum bis zum Sdp. 110° 17,6 g herausdestillierten. Das Produkt erstarrt weitgehend. Umlösen aus Petroläther: farblose Kristalle vom Schmp. 80°.

$C_{22}H_{30}$	Ber.	C 89,7	H 10,3
	Gef.	» 89,8	» 10,3

Ausbeute 10—12 g, d. h. 5—6% der für 1,2 Mol AgBr berechneten Theorie. Beim Styrol tritt also die weitere Polymerisation stark in Erscheinung.

Identifizierung der definierten Substanz mit 5,6-Diphenyldecan wie im allgemeinen Teil angedeutet. Beschreibung überflüssig. Ähnlich mit Butylradikalen 6,7-Diphenyl-dodecan vom Schmp. 79—81°,5. M (Rast) Gef. 305, Ber. 322.

$C_{24}H_{34}$	Ber.	C 89,4	H 10,6
	Gef.	» 89,4	» 10,6

Butadien: Polymerisation und Konstitutionsermittlung der Polymerisate

Radikal-Polymerisate, Darstellung. 1. In einer Stahlflasche von 800 ccm Inhalt wurden unter Ausschluß der Luft 274 g Butadien zusammen mit 10 g Azo-isobuttersäure-methylester 15 Stunden lang auf 80° erhitzt (ein Blindversuch zeigte, daß ohne Azoester unter diesen Umständen eine nennenswerte Veränderung des Butadiens nicht zu erwarten ist). Nach Beseitigung flüchtiger Anteile (Butadien, Vinylcyclohexen), zuletzt bei 100° und etwa 1 mm blieben 84 g eines glasklaren zähflüssigen Polymerisats, das noch Anteile des zersetzten Azoesters enthalten muß, und zwar chemisch gebunden, als Endgruppe $(CH_3)_2C{-}COOCH_3$ und gelöst als Tetramethylbernsteinsäureester. Für die

exakte Auswertung wäre jetzt eine direkte Sauerstoffbestimmung dieses Polymerisats angezeigt gewesen, die sofort über die genaue Menge dieser Fremdenanteile Aufschluß hätte geben müssen. Eine solche war uns bei Ausführung der Versuche aus äußeren Gründen noch nicht möglich. Wir sind daher von der vereinfachenden Annahme ausgegangen, daß die Erregeranteile noch vollständig im Polymerisat steckten. Das ist vermutlich nicht ganz exakt, weil Anteile des Tetramethylbernsteinesters sich mit verflüchtigt haben konnten, wenn auch wahrscheinlich aus der zähen Masse nur in geringem Ausmaße. Unter dieser Voraussetzung würden die 84 g Polymerisat 84 — 8,8 (= Azoester — N_2) = 75,2 g Butadien oder 1,4 Mol enthalten, d. h. es entfällt auf 60 g (statt 54 bei reinem polymerem Butadien) eine Doppelbindung. Diese Zahl wurde der weiteren Auswertung zugrunde gelegt.

2. Versuch wie oben, aber 12½ Tage bei 50°. Erhalten 128 g Polymerisat mit einem scheinbaren Molekulargewicht pro Doppelbindung von 58 (wie oben berechnet). Sehr zähflüssiges Produkt. Die Substanz wurde nachträglich analysiert und enthielt 1,9% O, der nur in Form von · $C(CH_3)_2COOCH_3$ vorliegen kann. Daraus berechnet sich 57,5 g pro Doppelbindung, was sehr gut mit dem nach dem oben angegebenen Verfahren berechneten Wert übereinstimmt.

3. 3 g Azoester und 75 g Butadien blieben, in einem Glasrohr eingeschmolzen, 220 Tage zusammen bei Zimmertemperatur stehen. Die Halbwertszeit des Azoesters beträgt unter diesen Umständen nach Messungen von W. Meye etwa 1,3 Jahre, d. h. der Hauptteil des Esters müßte noch unverändert in der Mischung enthalten sein. Um Störungen auszuschließen, haben wir diesen Ansatz in folgender Weise aufgearbeitet: Das Polymerisat wird nach dem Verdunsten des Butadiens in 400 ccm Äther aufgenommen und zweimal mit je 100 ccm wäßrig methanolischer Kalilauge (sog. „Claisenlauge") ¼ Stunde lang geschüttelt und anschließend mit Wasser entmischt. Vergleichsversuche ergaben, daß unter diesen Umständen der Azoester vollständig verschwindet: Wir erhielten schließlich 12,8 g = 19,7% nicht mehr fließendes, sehr zähes Polymerisat, in dem die Endgruppen sicher nur sehr wenig ausmachen konnten, so daß hier bei der späteren Auswertung mit dem Molgewicht 54 des Butadiens pro Doppelbindung gerechnet wurde.

In ähnlicher Weise wurden weitere Butadienpolymerisate hergestellt mit Azo-hexahydrobenzoesäure-nitril (aus Cyclohexanon, Hydrazin, Blausäure mit anschließender Dehydrierung, Hydrazonitril: Schmp. 148°, Azonitril Schmp. 110° (Zerf.)) bei 80° sowie Benzylhyponitrit[1]) bei 40° und 0°. Beim Azo-hexahydrobenzoesäure-nitril — 270 g Butadien + 12 g Nitril 18 Stunden 80° gaben 94 g Polymerisat — blieben unverhältnismäßig große Mengen des Erregers im Polymerisat zurück, die zum Stickstoffgehalt (ohne Azostickstoff, denn das Polymerisat wurde längere Zeit auf 100° erhitzt) von theoret. 1,5% (Gef. 1,67%) führen mußten. Hieraus ergibt sich 1 *Δ* pro 61 g Polymeres.

Benzylhyponitrit ist kein sehr wirksamer Polymerisationserreger für Butadien. Der 0°-Versuch stand 6 Monate und lieferte aus 54 g Butadien + 3,1 g Benzylhyponitrit 5,2 g Polybutadien mit 2,83% Sauerstoff = 19% Benzyloxygruppen. (Die Produkte der thermischen Zersetzung des überschüssigen Benzylhyponitrits, Benzaldehyd und Benzylalkohol, wurden im Hochvakuum

vorher beseitigt.) Dieses Produkt ging bei der Ozonisation leider verloren, so daß die Erweiterung unseres Temperaturbereichs nach unten bis 0° leider vorläufig nicht möglich war. Der 40°-Versuch lieferte nach 60 Stunden aus dem gleichen Ansatz 5,5 g Polymerisat mit 5,2% Sauerstoff = 34,7% Benzyloxygruppen. Die 5,5 g Polymerisat enthalten also 3,6 g polymerisiertes Butadien, d. h. 82,5 g enthalten eine Doppelbindung. Der hohe Gehalt an festgebundenen Endgruppen läßt auf den nur geringen Polymerisationsgrad von durchschnittlich 8,32 schließen. Die Auswertung der unten näher beschriebenen Ozonisation erfolgte deshalb nach der Formel

$$q_{(B)} = \frac{n-1}{n} q^2$$

für kurzgliedrige Polymerisate.

Radikal-Polymerisate, Abbau

Wir beschreiben zunächst generell unser Abbauverfahren. Etwa 10 g Polymerisat werden in 150 ccm Chloroform gelöst und bei —20° in üblicher Weise mit Ozon gesättigt, wobei ein gallertartiges Ozonid ausfällt, dann einschließlich des Chloroforms mit einer Mischung von 100 ccm Eisessig und 15 ccm 78 proz. Peressigsäure versetzt und schließlich unter Rühren vorsichtig auf 50° erhitzt. Die Gallerte verschwindet rasch, worauf man das Chloroform in gelindem Vakuum entfernt. Nach Zugabe weiterer 40 ccm der gleichen Peressigsäure läßt man die Lösung 12 Stunden lang bei 50° stehen und kocht schließlich 1 Stunde zur restlosen Zersetzung der Ozonide und der Peressigsäure (unbedingt erforderlich, da sonst gelegentlich doch noch nach dem Wegkochen des Eisessigs explosive Rückstände verbleiben). Wird die Mischung beim Kochen gelb, so unterbricht man sofort und wiederholt die Behandlung mit Peressigsäure bei gelinder Wärme. Das Endprodukt muß praktisch farblos sein. Man destilliert den Eisessig i. V. ab und erhält nach einigem Stehen in der Kälte eine mit mehr oder weniger Öl bzw. Harz durchsetzte Kristallmasse.

Die Isolierung der Bernsteinsäure hieraus kann nach verschiedenen Methoden geschehen: Bei den Radikal-Polymerisaten mit ihren hohen Gehalten an 1,4-Butadienen kann die Bernsteinsäure annähernd quantitativ durch Verreiben dieses Rückstandes mit kaltem abs. Äther und Absaugen gewonnen werden. Sie ist dann schon praktisch rein. Oder, und das empfiehlt sich besonders bei geringeren Bernsteinsäuregehalten, man sublimiert den Rückstand i. V. bei 150°, erwärmt das Sublimat, das neben der Säure auch Anhydrid enthält, mit etwas Wasser, dampft ein und trocknet bei 30°.

Bei ganz kleinen Bernsteinsäuregehalten — wie sie bei Radikal-Polymerisaten nicht vorkommen — sowie zum Zwecke der Isolierung weiterer Spaltstücke verestert man die Rohsäuren durch erschöpfende Behandlung mit Diazomethan in Äther und destilliert die Ester. Natürlich muß man dann von viel mehr Substanz ausgehen.

Wir waren durch die Freundlichkeit der Herren E. Konrad und W. Becker weiter im Besitz der Leverkusener Originalvorschrift von Kuppe zum Abbau der Polymerisate mit Kaliumpermanganat, die neuerdings in der Literatur andeutungsweise beschrieben ist[60]), und haben dieses Verfahren auch zum Vergleich ausgeführt. Die Bernsteinsäureausbeuten entsprechen den unsrigen innerhalb der Fehlergrenzen. Wir können aber nicht finden, daß dieses Verfahren bei reinen Butadien-Polymerisaten gegenüber der oben beschriebenen Ozon-Peressigsäure-Methode besondere Vorteile bietet, da die notwendige lange erschöpfende Extraktion der wäßrigen Abbau-Lösung mit Äther die Methode naturgemäß recht schwerfällig macht. Das gilt jedoch nicht für sehr hochmolekulare, vernetzte und deshalb schwer lösliche Produkte. Hier ist das Permanganatverfahren überlegen (vgl. unten). Im übrigen haben wir den Eindruck, daß dies Verfahren insbesondere auf Butadien-Styrol-Mischpolymerisate zugeschnitten ist, da bei diesen die Verwendung von Ozon durch zusätzlichen Angriff der Phenyle Komplikationen unter Ausbeuteverminderung verursacht.

Ergebnisse: Polymerisationserreger Azo-isobuttersäureester.

80°-Polymerisat (1 Δ in 60 g) 10,5 g gaben 8,7 g Bernsteinsäure = 42,5%
50°- „ (1 Δ in 58 g) 10,4 g „ 8,6 g „ = 40,5%
20°- „ (1 Δ in 54 g) 8,0 g „ 7,2 g „ = 41%

Polymerisationserreger Azo-hexahydrobenzoesäurenitril

80°-Polymerisat (1 Δ in 61 g) 10 g gaben 7,45 g Bernsteinsäure = 38,5%

Das Leverkusener $KMnO_4$-Verfahren gab zum Vergleich aus 5,02 g des gleichen Polymerisats 3,9 g Bernsteinsäure = 40,1%

Polymerisationserreger Benzylhyponitrit.

40°-Polymerisat (1 Δ in 82,5 g) 5,5 g gaben 2,5 g Bernsteinsäure statt 7,84 g theoret. Höchstwert, d. h. $q_{(D)} = 0{,}32$.

Auswertung in diesem Fall nach der Formel $q_{(D)} = \frac{n-1}{n} q^2$ (s. oben) gibt für $n = 8{,}32$ ein $q = 0{,}604$, was nach der oben gewählten Art der Wiedergabe (% Bernsteinsäure) einem Wert von $100 \times 0{,}604)^2 = 36{,}5\%$ entsprechen würde. In Anbetracht der geringen untersuchten Substanzmenge und der Größen der hier notwendigen Korrekturen stimmt dies befriedigend mit obigen Zahlen überein. Eine Wiederholung des Versuchs mit größeren Mengen fiel durch äußeren Zwischenfall aus.

Leverkusener Emulsionspolymerisat aus reinem Butadien: Das sehr schwer lösliche, offenbar stark vernetzte Produkt machte beim Ozonabbau Schwierigkeiten, es blieb offenbar stets ein gewisser Anteil unangegriffen. Dementsprechend weichen hier die Ergebnisse des Ozon-Peressigsäure- und des $KMnO_4$-Verfahrens voneinander ab, und die mit unserem Verfahren erhaltenen Ergebnisse sind bestimmt zu niedrig. Beim Permanganat-Verfahren ist eine vorbereitende Erhitzung mit Nitrobenzol auf 200° einzuschalten, die zu einem partiellen Abbau führt. Ozon-Peressigsäure: 7 g Polymerisat: 3,9 g Bernsteinsäure = 26,2%. Permanganat-Verfahren: Eigene Versuche, nicht umgefälltes Polymerisat (enthielt noch Stabilisatoren) 5 g Polymerisat: 4,15 g Bernsteinsäure direkt gewogen, die nach Leverkusener Angaben mit einem Korrekturfaktor von 1,09 zu multiplizieren sind: also 4,54 g Bernsteinsäure = 41,2%.

In Leverkusen wurden am mehrfach umgefällten Polymerisat 48,6% festgestellt, was 69,6% 1,4-Butadien entsprechen würde. Dieser Wert kommt uns etwas hoch vor (vgl. S. 110) (zusätzliche Bernsteinsäure aus 1,2-Bausteinen durch

[60]) Makromol. Chem. 3, 100 (1949).

weiteren Abbau beim Permanganatverfahren ?). Die Differenz zwischen unserem und dem Leverkusener Wert dürfte auf die verschiedene Vorbehandlung des Polymerisats zurückzuführen sein.

Auf die Wiedergabe weiterer experimenteller Einzelheiten zur Polymerisation durch freie Alkalimetalle sei hier verzichtet, da unseres Erachtens die etwa gewünschte Reproduktion unserer Versuche nach den eben zuletzt gegebenen ausführlichen Vorschriften und den Angaben im allgemeinen Teil keine Schwierigkeiten machen kann.

Über die Benzopersäure-Titration wird in der Arbeit von Eimers auf Seite 116 berichtet.

Auch unsere Versuche zur Isolierung der Carboxy-adipinsäure und ähnlicher komplizierter Abbau-Produkte aus Butadien-Polymerisaten können hier übergangen werden, da eine von uns ursprünglich beabsichtigte, ins einzelne gehende quantitative Erfassung dieser Substanzen noch nicht möglich war und unsere qualitativen Ergebnisse in dem Zusammenhang nicht wesentlich über den schon von Hill, Lewis und Simonsen[35]) erzielten Stand hinausgehen.

Über die Spaltung von Ozoniden mit Peressigsäure

Von *H. Wilms*

In den vorhergehenden Arbeiten war das Bedürfnis aufgetreten, oxydative Ozonspaltungen möglichst quantitativ, dabei aber auch schnell und einfach durchführen zu können. Sowohl bei der Konstitutionsermittlung von Cycloolefinen als auch bei der Bestimmung der 1,4-Bausteine in Butadien-Polymerisaten sind die primären Spaltprodukte kondensationsfreudige Dialdehyde bzw. Aldehyd-carbonsäuren, die Endprodukte nach der Oxydation gut wasserlösliche Dicarbonsäuren. Das von Asinger[1]) angegebene Verfahren der Aufspaltung mit heißer alkalischer Suspension von Silberoxyd gibt in diesen Fällen nicht die von Asinger berichteten hohen Ausbeuten, sondern nur 65—75% der zu erwartenden Dicarbonsäuren. Ältere Methoden, wie Verwendung von alkalischer Permanganat- oder alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung, liefern ebenfalls keine besseren Ergebnisse[2]). Ziegler, Grimm und Willer[3]) haben das Ozonid von Butadien-Polymerisaten in Eisessig gespalten und anschließend mit Chromsäure oxydiert. Da auch hier Spaltung der Ozonide und Oxydation der Spaltprodukte nacheinander ausgeführt werden, sind die Ergebnisse nicht besser. Eine neuere Veröffentlichung von Henne und Hill[4]), die das Ozonid nach Verdampfen des Lösungsmittels in Eisessig lösen und es dann in schwefelsaure 10proc. Wasserstoffperoxydlösung eintropfen lassen, kommt z. B. beim Cyclohexen nur zu einer

[1]) B. 75, 656, (1942).
[2]) Vgl. die Zusammenstellung bei Asinger, l. c.
[3]) A. 542, 122 (1939).
[4]) Am. Soc. 65, 752 (1943).

60proc. Ausbeute an Adipinsäure. Alle aufgeführten Verfahren besitzen aber noch einen weiteren Nachteil: Die Oxydationsprodukte, gut wasserlösliche Dicarbonsäuren, fallen zunächst stets in wäßriger Lösung vermischt mit verschiedenen anorganischen Chemikalien an und müssen durch langdauernde erschöpfende Extraktionen isoliert werden.

Es hat sich nun gezeigt, daß *Peressigsäure* in Eisessig ein Oxydationsmittel ist, das im Falle der Bildung nichtflüchtiger Oxydationsprodukte Vorteile bietet. Die Aufarbeitung der Ozonide geschieht durch Erwärmen mit Eisessig-Peressigsäure. Bei diesem Vorgehen finden Spaltung und Weiteroxydation praktisch gleichzeitig statt, und empfindliche aldehydische Zwischenprodukte können sich nicht anreichern.

Es sind sogar gewisse Anzeichen dafür vorhanden, daß die Peressigsäure die Ozonide unmittelbar angreift. So lösen sich die in Chloroform gallertartig abgeschiedenen Ozonide des polymeren Butadiens in Eisessig-Peressigsäure viel rascher und bei niedrigeren Temperaturen auf als in Eisessig allein. In manchen Fällen, besonders bei größeren Ansätzen erwärmen sich die Reaktionsmischungen nach Zugabe der Peressigsäure spontan, so daß man die Temperatur durch Wasserkühlung unter 60° halten muß.

Das allgemeine Verfahren ist folgendes: Man ozonisiert nach Möglichkeit in Methyl- oder, etwas weniger gut, in Äthylacetat bei —50° (vor allem bei flüchtigen Cycloolefinen) oder allenfalls auch bei —20°. Sind die Ausgangssubstanzen in diesen Mitteln nicht löslich, so nimmt man Chloroform oder Methylenchlorid (bei Butadien-Polymerisaten). In manchen Fällen ist auch schwach verdünnter Eisessig bei 0° gut geeignet. Nach Beendigung der Ozonisation versetzt man mit dem gleichen Volumen Eisessig und Peressigsäure entsprechend einem Atom aktiven Sauerstoffs pro Doppelbindung. Enthält die Mischung in dieser Phase noch wesentliche Anteile ausgefallener Ozonide, so erwärmt man vorsichtig auf 50° bis zu deren meist schnell eintretender Lösung und destilliert dann das niedrig siedende Lösungsmittel bei schwachem Unterdruck bei 50° ab, setzt zur zurückbleibenden Eisessig-Lösung Peressigsäure entsprechend 2 Atomen aktiven Sauerstoffs zu und beläßt 12 Stdn. bei 50—60°. Anschließend kocht man zur restlosen Beseitigung etwaiger Ozonid-Reste und der Peressigsäure noch eine Stunde unter Rückfluß und erhält dann die Spaltsäuren nach Abdampfen des Eisessigs i. V. als meist schon wohl kristallisierte feste Rückstände.

Der Überschuß an Peressigsäure ist wegen des ziemlich raschen Spontanzerfalls der Peressigsäure bei höheren Temperaturen notwendig. Der Überschuß ist für die fertigen Oxydationsprodukte unschädlich, denn von Glutar-, Bernstein- und Malonsäure blieben nach einer genau nach dieser Vorschrift durchgeführten Behandlung 99% bzw. 97 und 83% zurück. Der etwas erhöhte Verlust bei der Malonsäure erklärt sich zwanglos aus deren Zersetzlichkeit in der Wärme.

In der folgenden Arbeit wird gezeigt, daß allgemein beim Ozonabbau, gleichgültig nach welcher speziellen Methode er ausgeführt wird, in kleinem Umfange ein zusätzlicher Abbau um 1—2 C-Atome stattfindet. Diese Komplikation tritt auch beim Peressigsäure-Verfahren auf, sogar anscheinend in etwas erhöhtem Maße. In den meisten Fällen dürfte dieser Nachteil gegenüber dem Vorteil der sehr einfachen Aufarbeitung nicht schwer wiegen. Diese Erscheinung ist jedoch bei der Bewertung der folgenden Beispiele zu berücksichtigen.

1. Vergleichsversuche mit Cyclohexen

Man sättigte 9 g Cyclohexen bei 0° in 140 ccm Eisessig (mit einigen Tropfen Wasser) mit Ozon und teilte die Lösung in drei gleiche Teile, die man getrennt gemäß a)—c) weiterbehandelte.

a) 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, abgekühlt auf 50°, mit 4 g Chromsäure in 50 ccm Eisessig versetzt, 12 Stdn. bei 50° gehalten, dann mit 5 n-Schwefelsäure versetzt, mehrfach unter Zugabe von Wasser i. V. eingedampft und schließlich mit Äther erschöpfend extrahiert: 3,1 g Adipinsäure = 58%, Schmp. 110°—138° als Rohprodukt. Wird rein nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser.

b) Wie a, jedoch Chromsäure zur vorher nicht erhitzten Lösung zusetzen und 12 Stdn. auf 50° halten, dann weiter wie a): 3,8 g Adipinsäure = 71,2%, Schmp. 105—127° als Rohprodukt. Reinigung wie oben möglich.

c) Mit Peressigsäure wie in der allgemeinen Vorschrift: 4,6 g Adipinsäure = 86,2% vom Schmp. 136—140° als Rohprodukt. Reinigung wie oben.

Beste erhaltene Ausbeute an Roh-Adipinsäure nach der gegebenen Vorschrift in Methylacetat bei —50° (statt in Eisessig bei 0°) 90,3% weiße Kristalle vom Schmp. 130—140°, leicht rein aus Wasser zu erhalten.

Das Asingersche Verfahren lieferte bei Cyclohexen 76,4% eines noch etwas bräunlichen Rohproduktes, aus dem (mit Tierkohle) aus Wasser gleichfalls leicht reine Adipinsäure zu gewinnen war.

2. Cyclooctadien-(1,5)

Das Seite 30 ausführlich beschriebene Beispiel ist einer der ersten Versuche. Die dort angegebene Ausbeute von nur 84% der Theorie an Bernsteinsäure beruht, wie sich sicher sagen läßt, vor allem auf der zu hohen Temperatur der Ozonisierung, bei der der überschüssige Sauerstoff gewisse Mengen des flüchtigen Kohlenwasserstoffs mitreißt. Bei Wiederholung unter Standardbedingungen ließe sich das Ergebnis bestimmt verbessern.

3. cis-Cycloocten

Bei einem Kleinansatz zur Identifizierung gaben 1,3 g Cycloolefin 1,9 g völlig farblose Roh-Korksäure = 88% d. Th. Durch Umkristallisieren aus Wasser leicht auf den richtigen Schmp. von 140° zu bringen.

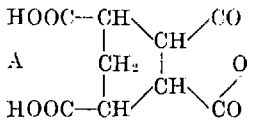
4. Anwendung des Verfahrens auf *Butadien-Polymerisate* s. S. 94.

5. Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid

Den Abbau des Additionsprodukts aus Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid haben Farmer und Warren[5]) mit offenbar nur mäßigem Erfolg bearbeitet (starke Verharzung). Ein sicher noch verbesserungsfähiger erster Ver-

[5]) Chem. Soc. 1929, 907.

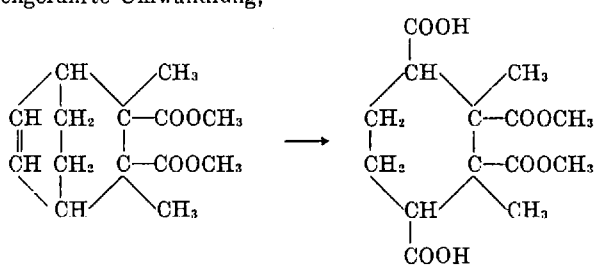
such lieferte nach dem Ozon-Peressigsäure-Verfahren aus 15 g des Anhydrids 20 g Oxydationsprodukt in Form eines zunächst nur partiell kristallisierenden Sirups, das sind 94,5% der auf A berechneten Theorie. Nach Kochen mit Essig-



säureanhydrid kristallisieren sofort etwa 50% in Form des Dianhydrids vom Schmp. 198—200° aus.

$C_9H_6O_6$ Ber. C 51,3 H 2,9
Gef. » 51,3 » 2,9

Zu diesem Beispiel ist noch zu sagen: Nach den in der folgenden Arbeit beschriebenen Erfahrungen ist mit stärkeren Störungen zu rechnen, wenn die Doppelbindung α-ständig zu einer Verzweigung steht. Das ist beim Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid 2mal der Fall. In Anbetracht dieser Tatsache muß die Ausbeute von etwa 50% in dem ersten vorläufigen Versuch als gut bezeichnet werden. Durch Variation der Bedingungen wird sie sicher noch zu steigern sein. Vergleiche die nach diesem Verfahren von Ziegler, Flaig und Velling[6]) durchgeführte Umwandlung,



die mit 77% der Theorie verläuft.

Über Nebenreaktionen der Ozonspaltung

Von *K. Ziegler, W. Hechelhammer, H.-D. Wagner* und *H. Wilms*

(Mit 2 Figuren im Text)

Durch die „addierende Alkylierung" des Butadiens kamen wir in den Besitz von Olefin-Präparaten, in denen nach vernünftigen Erwartungen die Doppelbindung eine bekannte und genau definierte Stellung haben sollte. Zur Kontrolle studierten wir den Abbau eines nach diesem Ver-

[6]) Diese Annalen S. 204.

fahren aus Lithiumbutyl, Butadien und Butylchlorid gewonnenen *Dodecens*-(6). Das Ozonid wurde nach der Asingerschen[1]) Methode mit Silberoxyd und Alkali unter Spaltung oxydiert und sollte dabei reine n-Capronsäure liefern. Diese entstand auch in der Hauptsache und wurde nach einmaliger Destillation mit einem Schmp. erhalten, der nur ganz unwesentlich niedriger als die Lit. Angabe (— 3,9°) war. Das Äquivalentgewicht wurde zu 115,8 und 115,9 statt 116,1 gefunden. Die kleine Abweichung konnte ebensowohl ein zulässiger Fehler wie systematisch bedingt sein. Im letzten Fall hätte die Capronsäure kleine Anteile niedrigerer Homologer enthalten müssen. Um das zu entscheiden und um überhaupt die Reinheit der Säure zu kontrollieren, destillierten wir 50 ccm an einer 1-m-Drehband-Kolonne i. V., wobei zwar keine deutlich bemerkbaren Haltepunkte im Siedepunkt vor der Hauptfraktion zu beobachten waren, aber doch ein kleiner Vorlauf von 3 ccm anfiel, der nochmals, am 40-cm-Drehband destilliert, jetzt deutliche Fraktionen erkennen ließ. Die Siedekurve ist in Fig. 1 wiedergegeben, zugleich als Beispiel für die Leistungsfähigkeit der Mikro-Feindestillation.

Die höchste Fraktion war wieder *Capronsäure*, die mittelste erwies sich als reine n-*Valeriansäure* (Äqu. Gew. Ber. 102, Gef. 102), in der niedrigsten erwarteten wir reine *Buttersäure*, doch stimmte das nicht ganz. Dem Geruch nach war zwar unzweifelhaft Buttersäure vorhanden, jedoch lagen die Äquivalentgewichte im aufsteigenden Ast zu Beginn der Destillation bei 113,2 und im 1. Plateau bei 96,8, während sich für Buttersäure 88 berechnet. Nach der Behandlung dieser niedrigst siedenden Anteile mit Sodalösung blieben Spuren esterartig riechender Anteile zurück und damit war die Natur der vorliegenden Störung klar:

Im Verlaufe der Aufarbeitung der Capronsäure war gewöhnlicher alkoholhaltiger Äther benutzt worden, und es war offenbar etwas Ester entstanden. Für Capronester ist der Sdp. 166°, für Buttersäure 163° angegeben. Vielleicht bilden beide ein etwas tiefer siedendes azeotropes Gemisch, womit die angedeutete Anreicherung des Esters im Vorlauf erklärt wäre. Die insgesamt entstandenen Mengen Valerian- und Buttersäure ließen sich zu 2 und 0,8% schätzen.

Dieses Ergebnis haben wir zunächst so gedeutet, daß auch bei der addierenden Alkylierung des Butadiens in kleinem Umfange eine Verschiebung der Doppelbindung im Reaktionsprodukt eintritt, vielleicht als Folge der zeitweiligen Einwirkung von Lithiumalkylen. War diese Erklärung richtig, so mußten auch die diesen zu niedrig molekularen Spaltstücken entsprechenden höhermolekularen Säuren, nämlich Önanth- und Caprinsäure auftreten, und zwar in Mengen von schätzungsweise 2,5 bzw. 1,3%. Um dies zu prüfen, unterwarfen wir den gesamten bei der Feindestillation von 50 ccm Rohcapronsäure im Kolben verbliebenen

[1]) B. 75, 656 (1942).

Rückstand von 4,5 ccm nach Zugabe von 3 g Laurinsäure (als Schiebeflüssigkeit) wiederum der Mikro-Feindestillation: Destillierkurve I der Abb. 2. Zur Kontrolle haben wir dann noch unsere reinste feinfraktionierte Capronsäure (Schmp. — 3,9°) mit 2% reiner Önanthsäure und wiederum etwas Laurinsäure versetzt und auch diese Mischung feinfraktioniert. Den Siedeverlauf der letzten 4 ccm (von insgesamt 40) gibt Kurve II der Abb. 2 wieder. Die kleine Menge Önanthsäure wird ganz einwandfrei wiedergefunden.

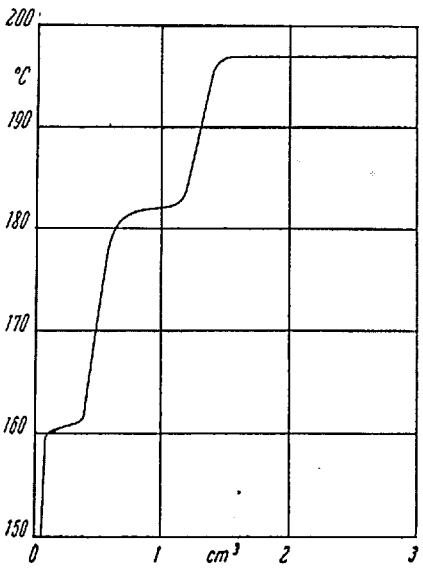


Fig. 1. Destillierkurve von der Ozonspaltung des Dodecens-(6) (40-cm-Drehband-Kolonne)

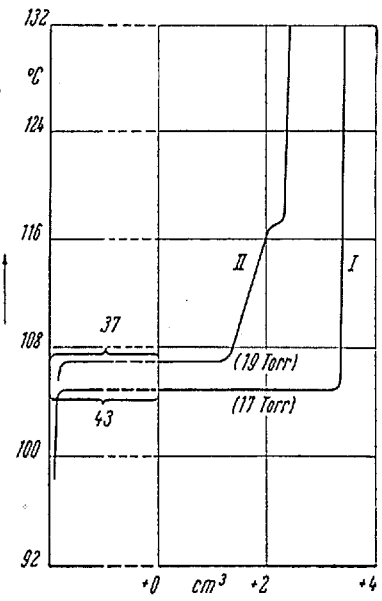


Fig. 2. Destillierkurven:
I. Nachlauf von der Ozonspaltung des Dodecens-(6),
II. Capronsäure mit 2% Önanthsäure

Hiernach ist es klar, daß beim Ozonabbau unseres Dodecens keine Säuren mit mehr als 6 C-atomen entstehen. Dodecene mit einer von der 6-Stellung verschiedenen Lagerung der Doppelbindung sind daher bestimmt nicht vorhanden. Die niedriger molekularen Säuren können somit nur während der Ozonspaltung durch einen über den Idealverlauf hinausgehenden weiteren Abbau der Kohlenstoffkette gebildet worden sein. Wir weisen besonders darauf hin, daß dieses Ergebnis mit den noch vor gar nicht langer Zeit allgemein als ausreichend empfundenen Arbeitsmethoden nicht hätte erzielt werden können, denn bereits unsere Rohcapronsäure besaß Eigenschaften, die man nach präparativen Maßstäben als vollauf befriedigend bezeichnen durfte.

Bei der Durchsicht der Literatur stellten wir fest, daß Rieche[2]) bzw. Rieche, Meister und Sauthoff[3]) bei der Spaltung von Ölsäureozonid bereits Beobachtungen gemacht hatten, die sie ebenfalls die Existenz einer „anormalen Spaltung" vermuten ließen, und daß weiter v. Wacek[4]) und Mitarbeiter, sowie Späth[5]) und Mitarbeiter bei der Ozonisation komplizierter gebauter heterocyclischer und aromatischer Verbindungen gleichfalls das abnorme Verschwinden zusätzlicher C-atome bei der Ozonisation festgestellt hatten[6]). Auf diese letzten Arbeiten kommen wir weiter unten zurück.

Die erstgenannten Autoren zogen ihren Schluß vor allem aus der Tatsache, daß bei der Verkochung des Ölsäureozonids gasförmige kohlenstoffhaltige Produkte, nämlich CH_4, CO und CO_2 auftreten, und zwar in einer Menge, die einer anormalen Spaltung von 14% aller Ozonidmoleküle entsprechen würde. Sie berichten weiter, daß sie Andeutungen eines Spaltproduktes mit weniger als 9 C-atomen beobachtet hätten. Exakt nachgewiesen und identifiziert wurde ein solches nicht. Das Ausmaß des von Rieche und Mitarbeitern vermuteten anormalen Abbaus hat uns überrascht. Allerdings ist deren Verfahren (direkte Verkochung des Ozonids) von dem unsrigen (Asinger-Spaltung mit Ag_2O + Lauge) verschieden. Das Testobjekt — natürliche Ölsäure — erscheint trotz aller von den Autoren auf deren Reinigung verwandter Mühe grundsätzlich nicht einwandfrei für solche Versuche.

Wir haben zunächst die Existenz der anormalen Spaltung am weiteren einfachen Beispiel des Cyclohexens sichergestellt und dabei gleich das Eisessig-Peressigsäure-Aufarbeitungsverfahren des einen von uns in dieser Richtung überprüft:

100 g Cyclohexen wurden nach der in der vorangehenden Arbeit wiedergegebenen allgemeinen Vorschrift zunächst in 148 g „Rohadipinsäure" (völlig weiße Kristallmasse vom Schmp. 120—143° statt 151°) verwandelt und in dieser dann nach einem im exp. Teil näher beschriebenen Verfahren 2,7 g = 1,8% Bernsteinsäure und 7 g = 4,7% Glutarsäure nachgewiesen.

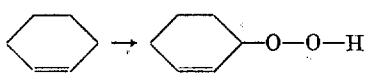
Eine jetzt nochmals vorgenommene Spaltung des Dodecens-(6) mit Ozon-Peressigsäure lieferte 8,5% Valerian- und 1,2% Buttersäure. Diese Zahlen kommen denen von Rieche und Mitarbeitern schon merklich nahe, dabei ist hier die Buttersäure, die ja bei diesem Verfahren zunächst in Mischung mit viel Eisessig anfällt, sicher nicht vollständig zu erfassen.

[2]) Alkylperoxyde und Ozonide, Dresden und Leipzig, 1931, S. 153.
[3]) A. 553, 219 (1942).
[4]) B. 73, 521, 644 (1949), 74, 845 (1941).
[5]) B. 73, 238, 795, 935 (1940); 74, 1552 (1941).
[6]) A. Verley, Bull. 43, 854 (1928) erwähnt ohne nähere Angaben, daß er aus Ölsäure mit Ozon neben Nonylaldehyd noch niedere Aldehyde erhalten habe. Da er aber auch von höheren Aldehyden spricht, die sich gleichzeitig bilden sollen, führt Verley die Erscheinung auf eine Verlagerung der Doppelbindung in der Ölsäure während der Ozonisation zurück. Es ist daher nicht mehr zu entscheiden, ob diese Erfahrungen mit unseren Beobachtungen etwas zu tun haben oder nicht.

Der Unterschied zwischen dem Ozon-Peressigsäure- und dem Asinger-Verfahren kann durch eine aggressivere Wirkung der Peressigsäure bedingt sein. Er kann aber auch darauf beruhen, daß nach Asinger stets als Nebenprodukte gewisse Neutralteile auftreten, in denen sich vielleicht ein Teil der anormalen Spaltprodukte versteckt. Es sei in dem Zusammenhang daran erinnert, daß, wie in der voranstehenden Arbeit an den Beispielen der Glutar-, Bernstein- und Malonsäure gezeigt, Carbonsäuren unter den Bedingungen des Ozon-Peressig-Verfahrens offenbar nicht von der Peressigsäure angegriffen werden.

Der Reaktionsmechanismus der anormalen Ozonspaltung bei der Ozonisation kann verschieden gedeutet werden, und wir haben uns bemüht, durch weitere Experimente einen Entscheid zwischen den verschiedenen denkbaren Möglichkeiten herbeizuführen. Zur Erklärung der zusätzlichen Kettenverkürzung um 2 C-atome können wir allerdings außer dem Hinweis auf die alten Versuche von Dakin[7]) nichts Verbindliches sagen. Dakin hat gezeigt, daß man Carbonsäuren durch Wasserstoffsuperoxyd ganz allgemein in β-Stellung oxydieren kann, wobei β-Ketosäuren und Ketone, aber auch die um 2 Kohlenstoffatome ärmeren Carbonsäuren entstehen. Daß die Bedingungen bei der Spaltung von Ozoniden grundsätzlich ähnlich sind, ist kaum zu bestreiten.

Der Verlust nur eines Kohlenstoffatoms kann zunächst (Möglichkeit 1) in folgender Weise zustande kommen: Bei der Ozonisation kommen die Olefine nicht nur mit Ozon, sondern auch mit erheblichen Mengen reinen Sauerstoffs in Berührung. Dieser kann zur Autoxydation in α-Stellung unter Bildung von Hydroperoxyden führen, z. B.



Die Absorption von reinem Sauerstoff durch Cyclohexen[8]) kann nach unseren Erfahrungen bei geeigneter Versuchsausführung auch ohne Zusatz besonderer Katalysatoren allein unter der katalytischen Wirkung der in der Anlaufperiode gebildeten ersten Peroxyd-Anteile so rasch verlaufen, daß der in flottem Tempo eingeleitete Sauerstoff fast völlig absorbiert wird. Ozon wirkt nach Briner[9]) als Autoxydations-Katalysator. Von Ozoniden wird man das gleiche annehmen dürfen. Man konnte sich daher vorstellen, daß während der Ozonisation bereits in gewissem Umfange eine Bildung der α-Hydroperoxyde stattfindet, und daß diese dann weiter in Ozonide der Hydroperoxyde übergehen, bei deren Zersetzung die Bildung der um 1 C-atom ärmeren Säuren erwartet werden durfte.

[7]) Journ. Biol. Chem. **4**, 77, 91, 221, 227, (1908).

[8]) Vgl. Hock und Gänicke, B. **71**, 1430, (1938); Criegee, Pilz und Flygare, B. **72**, 1799 (1939).

[9]) Zusammenfassung: Bull. 1948, 12 ff. — 1. Beschreibung Helv. **14**, 794 (1931); **15**, 201 (1932). Bisher letzte Mitt.: Helv. **26**, 30 (1943).

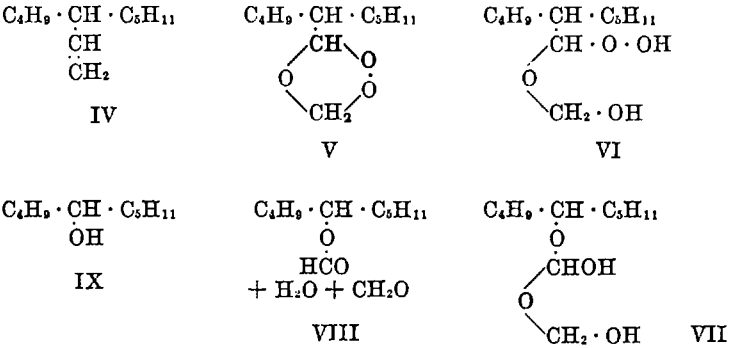
In der Tat gibt reines i. V. destilliertes Cyclohexen-(1)-hydroperoxyd-(3) mit Ozon gesättigt und nach Asinger bzw. mit Acetpersäure weiterverarbeitet 20% Glutarsäure und 2% Bernsteinsäure bzw. 39,3% Glutarsäure und 3,3% Bernsteinsäure. Adipinsäure ist unter den Spaltprodukten nicht festzustellen. Der beobachtete Substanzverlust beruht zum mindesten zum Teil auf einer tiefgreifenden Zersetzung des Hydroperoxyd-Ozonids, in deren Verlauf erhebliche Mengen gasförmiger Produkte entstehen. Die oben gegebene Erklärung konnte hiernach stimmen.

War sie wirklich richtig, so war weiter das etwas paradox erscheinende Resultat zu erwarten, daß die anormalen Prozesse bei Erhöhung der Ozonkonzentration ab-, bei Erniedrigung zunehmen mußten, denn für die primäre Bildung der Hydroperoxyde würden die Bedingungen natürlich um so günstiger liegen, je länger man den ozonhaltigen Sauerstoff durchzuleiten hatte. Da uns in diesem Stadium der Untersuchung eine Steigerung des Ozongehalts auf über 5% aus äußeren Gründen nicht möglich war, haben wir zunächst Dodecen-(6) in einem weiteren Versuch mit 1proz. Ozon behandelt und dann nach Asinger aufgearbeitet. Wir konnten 2,2% Valeriansäure unter den Spaltprodukten nachweisen, also praktisch dasselbe wie in unserem ersten Experiment. An einem anderen unten noch zu besprechenden Kohlenwasserstoff haben wir — als Extrem nach der anderen Seite — mit einer Art Umkehrung des normalen Vorgehens beim Ozonabbau gearbeitet. Dabei wurde das Lösungsmittel, Essigester, bei —80° bis zur deutlichen Blaufärbung mit 5proz. Ozon gesättigt und nun unter dauerndem Durchleiten von Ozon so vorsichtig allmählich mit dem Olefin versetzt, daß die blaue Farbe stets bestehen blieb. Bei der Aufarbeitung eines solchen Ansatzes wurde eine Vermehrung der anormalen Reaktionsprodukte festgestellt, obwohl bei diesem Vorgehen eine primäre Autoxydation unter Hydroperoxyd-Bildung wohl als ausgeschlossen gelten kann.

Hiernach trifft dieser Erklärungsversuch nicht zu und der Umstand, daß Olefin-α-hydroperoxyde bei der Spaltung durch Ozon tatsächlich Produkte geben, die mit denen der anormalen Spaltung identisch sind, ist ein Zufall und hat für die Theorie dieser Spaltung keine Bedeutung.

Als nächste (2.) Möglichkeit könnte man an eine im Verlauf undurchsichtige zusätzliche Oxydationswirkung des Ozons denken. Das ist in Anbetracht der eben beschriebenen Wirkung einer Erhöhung der Ozonkonzentration nicht von der Hand zu weisen. Die Beobachtungen beim Arbeiten mit stark verdünntem Ozon sprechen allerdings dagegen. Die größte Wahrscheinlichkeit besitzt unseres Erachtens eine dritte Möglichkeit, sie wird zudem durch eine bestimmte weitere experimentelle Feststellung gestützt: Danach würde es sich im zusätzlichen Abbau um 1 C-atom um eine Auswirkung der sogenannten Peroxyd-Formiat-Umlagerung handeln, deren Existenz heute als durch zahlreiche Beobachtungen verschiedener

Autoren gesichert angesehen werden kann. Wir wollen das sogleich an unseren eigenen Ergebnissen erläutern. Sie beziehen sich auf die Ozonspaltung des 5-Vinyl-decans (IV).



Dieser Kohlenwasserstoff ist, wie auf S. 45 u. 87 gezeigt, gleichfalls aus Butadien durch „addierende Alkylierung" zu gewinnen. Bei ihm kann die zusätzliche α-Oxydation nicht zu einer Carboxylgruppe führen und die β-Oxydation nur unter völligem Zerbrechen des Moleküls verlaufen. Was würde eintreten?

Der Versuch ergab, daß die anormalen „Nebenprodukte" hier in besonders großer Menge auftreten, und daß sie neben untergeordneten Anteilen flüchtiger niedriger Fettsäuren mit etwa 4—6 C-atomen — sie wurden in diesem Falle nicht im einzelnen untersucht und nur am Geruch erkannt — hauptsächlich aus sauerstoffhaltigen Neutralteilen, und zwar Decanon-(5) und Decanol-(5) (IX) bestehen. Die folgende kleine Tabelle gibt unsere Ergebnisse bei verschiedenen Arbeitsweisen wieder:

	5proz. Ozon + Asinger Oxyd	Umgekehrte Ozonisationmit 5proz. Ozon (s. oben)	5proz. Ozon + Peressigsäure
Flüchtige Neutralteile	13 %	25%	30 %
α-Amylcapronsäure	68 %	69%	46,5%
niedere Säuren	2,2%	1%	7 %

Daneben tritt vor allem beim Versuch mit Peressigsäure noch ein schwer flüchtiges kristallines Produkt in einer Menge von etwa 3% auf, das vermutlich ein Decandiol ist, über dessen Konstitution und Bildungsweise wir nichts auszusagen vermögen, und schließlich werden auch noch gewisse Anteile von Harzen gebildet, vor allem bei der Nachbehandlung gemäß dem Vorschlag von Asinger. Die Bildung des Decanols ist nun zwanglos nur durch die Annahme der schon genannten

Peroxyd-Formiat-Umlagerung zu erklären. Danach würde das Ozonid (V) zunächst halbseitig aufhydrolysiert zu VI und dieses unter Umlagerung zu VII über das Decanol-(5)-formiat (VIII) in Decanol IX übergehen.

Die von uns studierten Vorgänge rücken damit in eine Linie mit den oben schon zitierten Befunden von Späth, Wacek und den neuesten Ergebnissen von Criegee[10]) und G. O. Schenck[11]) über die Umlagerung von Peroxyden. In der Richtung ist besonders die Arbeit von Späth, Pailer und Margrit Schmidt[12]) interessant, da in ihr die Bildung von Alkoholen R·OH aus R·CHO zwar nicht unter der Einwirkung von Ozon oder im Verlaufe einer Ozonisation, wohl aber bei der thermischen Zersetzung von α-Oxyalkylhydroperoxyden (aus Aldehyden und H_2O_2) beschrieben wird. Das entspricht genau der von uns bei der oxydativen Spaltung des 5-Vinyldecans beobachteten Nebenreaktion. In Anbetracht dieses Umstands und auch zur weiteren Aufklärung des Reaktionsverlaufs war es wichtig zu prüfen, ob denn in unseren Fällen der zusätzliche Abbau um 1 C-atom überhaupt zwangsläufig an die primäre Existenz eines Ozonids geknüpft ist, oder ob er nicht vielmehr auch auf besondere Reaktionen der normalen Zwischen- bzw. Endprodukte zurückgeführt werden kann.

Daß die einmal gebildeten Carbonsäuren unter unseren Bedingungen nicht merklich weiteroxydiert werden, wurde auf S. 97 schon von H. Wilms erwähnt. Wir haben die Frage zur Sicherheit auch noch an der α-Amylcapronsäure, dem normalen Abbauprodukt des 5-Vinyldecans, geprüft, da bei dieser α-verzweigten Säure vielleicht andere Verhältnisse als bei den normalen Säuren vorliegen konnten. Silberoxyd + Alkali greift nicht an. Peressigsäure verändert zwar die α-Amylcapronsäure in gewissem Ausmaß, es entstehen dabei aber neben niederen Säuren als Produkten einer tiefgreifenden Zersplitterung nur gewisse Anteile von Harzen, aber praktisch keine Neutralteile C_{10}. 56% der Säure wurden unverändert zurückgewonnen.

Die Asinger-Oxydation verläuft beim reinen Capronaldehyd (aus Dodecen-(6) durch reduktive Ozonspaltung und anschließende Feindestillation dargestellt) völlig eindeutig. Die gebildete Capronsäure enthält keine Spur niederer Homologer. Das Ergebnis stimmt überein mit Erfahrungen von Asinger, ist aber unseres Erachtens schärfer als diese, da wir bei der Suche nach niederhomologen Abbauprodukten eine wirk-

[10]) B. **77**, 22, 722 (1944); A. **560**, 127 (1948). In dem Zusammenhang ist auch die von Hock und Lang, B. **77**, 257 (1944) beobachtete Bildung von Phenol durch Zersetzung von Cumol-hydroperoxyd ($C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2OOH$) von Interesse, von der ausgehend in USA. ein neues Verfahren zur Umwandlung von Benzol in Phenol entwickelt worden sein soll (private Information der Verfasser). Vgl. ferner E. G. E. Hawkins, Soc. **1949**, 2076.

[11]) Vgl. FIAT-Review of Germain Science, Preparative Org. Chemistry II. 193, 200, 203 f. Wiesbaden 1948.

[12]) B. **74**, 1552 (1941). Vgl. aus jüngster Zeit auch Karrer und Haab, Helv. **32**, 950 (1949).

samere Feindestillations-Methode anwandten als Asinger. Die aus Dodecen-(6) mit Ozon, Silberoxyd und Alkali erhaltenen niederen Säuren müssen sich daher unbedingt aus dem Ozonid bzw. einer zwischen Ozonid und Aldehyd stehenden Reaktionsphase gebildet haben.

α-Amyl-capronaldehyd (aus 5-Vinyldecan durch reduktive Ozonid-Spaltung) lieferte mit Ag_2O + NaOH nach Asinger neben 70% α-Amylcapronsäure und 2% niederen Säuren 15% mit Dampf flüchtige Neutralteile. Das erhöhte Ausmaß des anormalen Abbaus beim Vinyldecan auch im Verlaufe des Asinger-Verfahrens kann somit auf eine größere Empfindlichkeit des aldehydischen Zwischenprodukts zurückgeführt werden.

Ganz eindeutig waren die Ergebnisse bei der Behandlung des α-Amylcapronaldehyds mit Eisessig-Peressigsäure. Man erhielt dabei neben 7% niederen Säuren 48% flüchtiger Neutralteile, in der Hauptsache wieder Decanol-(5) und nur 28% α-Amylcapronsäure. Hiernach dürfte auch die vermehrte Bildung von Valeriansäure aus Dodecen-(6) beim Abbau mit Ozon-Peressigsäure auf eine Reaktion zwischen Capronaldehyd und Peressigsäure zurückzuführen sein. Einen entsprechenden Testversuch mit reinem Capronaldehyd, bei dem außer auf Valeriansäure auch auf n-Amylalkohol zu achten wäre, konnten wir aus äußeren Gründen bisher nicht machen. Auch ein anderer für diese Zwecke geeigneter höherer n-Aldehyd stand uns gerade nicht zur Verfügung.

Nach diesen Erfahrungen spielt sich der zusätzliche Abbau in unseren Fällen auf 2 verschiedenen Wegen ab:

1. Bei der Zersetzung der Ozonide selbst oder diesen noch nahestehenden peroxydischen Umwandlungsprodukten. Dieser Weg wird praktisch ausschließlich beschritten bei Olefinen vom Typ $R \cdot CH : CH \cdot R$, wenn man mit Silberoxyd und Alkali nachbehandelt. Das Ausmaß der anormalen Reaktion bleibt dann gering.

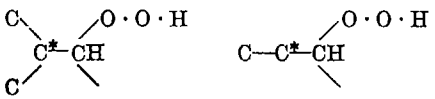
2. Durch weitere oxydative Veränderung der aldehydischen Reaktionszwischenprodukte. Dies vor allem bei Olefinen mit der Gruppierung $\cdot C : C \cdot CH\langle^{C}_{C}$ und insbesondere bei Nachbehandlung mit Peressigsäure.

Der Weg, auf dem die einzelnen C-atome verlorengehen, ist wohl stets grundsätzlich derselbe: Man darf annehmen, daß sich peroxydische Zwischenstufen auch mit Aldehyden und Peressigsäure bilden, womit dann die Peroxyd-Umlagerung möglich würde. Bei dem — geringen — anormalen Abbau des α-Amyl-capronaldehyds mit Ag_2O + Lauge handelt es sich vielleicht gar nicht um eine Wirkung des Silberoxyds (das kaum zu einem Peroxyd führen kann), sondern um eine solche des Luftsauerstoffs, der bei dem betreffenden Versuch nicht ausgeschlossen war.

Praktisch bleibt das Ausmaß der anormalen Prozesse bei Olefinen des Typs $R \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot R$ auch bei Zersetzung der Ozonide

durch Peressigsäure in so engen Grenzen, daß dadurch die Verwendbarkeit dieses in vielen Fällen so besonders bequemen Aufarbeitungsverfahrens nicht beschränkt wird.

Anders steht es bei Olefinen mit einer oder gar mehreren Verzweigungen an den der Doppelbindung benachbarten C-atomen. Daß diese Körperklasse so besonders anfällig für Störungen ist, dürfte damit zusammenhängen, daß Peroxyde vom Typ a sich leichter umlagern als solche von der Art b. Bei der Umlagerung wird die *-Bindung in Mit-



a b

leidenschaft gezogen, und diese ist in a wohl labiler als in b, da sich hier an der Bindung * ein tertiäres, in b aber ein sekundäres C-atom beteiligt.

Im Zusammenhang mit diesen Befunden möchten wir noch 2 weitere Probleme berühren. Asinger hat beim Abbau von Dodecylen-(1) und Tridecylen-(1) nach seinem Verfahren regelmäßig neben Undecyl- und Laurin-säure auch wenige Proz. der nächst niederen Säuren, Decyl- bzw. Undecyl-säure, erhalten. Er schließt daraus, daß auch bei noch so schonender Darstellung der α-Olefine eine geringfügige Verlagerung der Doppelbindung nicht zu vermeiden sei (vgl. die Kontroverse Asinger — Suida[13]). Das Tridecylen war in der bekannten Weise dargestellt aus Decylmagnesiumbromid und Allylbromid in Äther (mit 2stündigem Kochen in dieser Phase), das Dodecylen durch thermische Zersetzung von Dodecanol-stearat. Wir rechnen hier mit der Möglichkeit eines Irrtums Asingers zum mindesten hinsichtlich des Ausmaßes der Isomerisierung. Denn seine Beobachtungen entsprechen durchaus unseren Erfahrungen mit dem zusätzlichen Abbau des Dodecens-(6). Ein Entscheid zwischen den Möglichkeiten der Olefin-Isomerisierung und des anormalen Abbaus würde in diesen Fällen durch den Nachweis kleinster Mengen Essigsäure aus den 2-Olefinen zu erbringen sein, ein Problem, das ziemlich hoffnungslos liegt. Beim Dodecen-(6) hätten nach einer Doppelbindungs-Verschiebung Säuren mit mehr als 6 C-atomen entstehen müssen, deren absolute Menge beim gleichen Ausmaß der Isomerisierung viel größer und deren Nachweis viel leichter sein müßte.

Natürlich zweifeln wir nicht an der Möglichkeit der Isomerisierung überhaupt: Die entsprechenden Ergebnisse Asingers unter energischeren Bedingungen[14]) sind eindrucksvoll genug. Daß aber schon beim Umsatz von Allylbromid mit Decylmagnesiumbromid unter dem kata-

[13]) B. 75, 991, 1260 (1942).
[14]) B. 75, 1247 (1942).

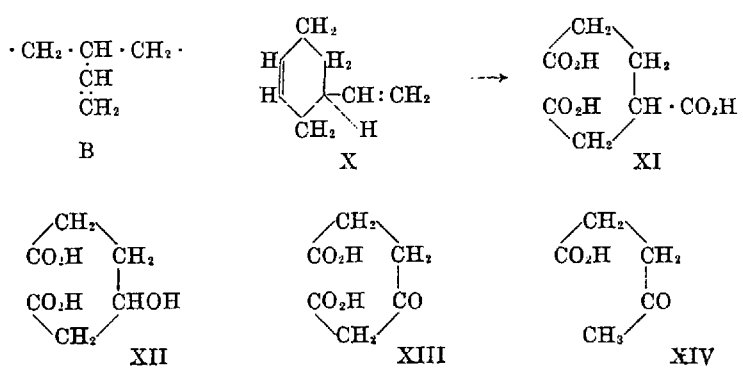
lytischen Einfluß von $MgBr_2$ in Äther bei 37° eine solche Isomerisierung im Betrag von bis zu 7% sollte stattfinden können, halten wir für unwahrscheinlich, zumal da ein von Asinger in dem Zusammenhang angestelltes Experiment nicht sehr überzeugend wirkt: Nach 6stündigem Erhitzen von Tridecylen-(1) mit $MgBr_2$ in Benzol auf 80° konnte Asinger erst eine 17proz. Isomerisation nachweisen. Sollte man hiernach wirklich während 2 Stunden beim Siedepunkt des Äthers (im Verlauf der Darstellung des Tridecylens) bereits eine 6—7proz. Umlagerung erwarten? Asinger hat allerdings seine α-Olefin-Präparate auch mit Kaliumpermanganat in Aceton abgebaut und ähnliche Ergebnisse erhalten. Aber ist es sicher, daß dieses Oxydationsmittel ganz komplikationslos arbeitet?

Die Frage sollte am Beispiel eines bestimmt einheitlichen Olefins, etwa unseres Dodecens-(6), nochmals überprüft werden. Auch kann man an die Darstellung von α-Olefinen aus Lithiumalkylen und Allylchlorid bei tiefen Temperaturen denken. Lithiumchlorid dürfte unter den Umständen wohl kaum mehr umlagernd wirken. Derartige Versuche sind von uns beabsichtigt.

Weiter war kritisch zu prüfen, welchen Einfluß die gefundenen anormalen Spaltungsprozesse auf die Auswertung der Ergebnisse des Ozonabbaus von Butadien-Polymerisaten haben müssen. Es ist klar, daß bei der Bernsteinsäure keine entscheidende Ausbeute-Verminderung zu erwarten ist. Ein Zuschlag von rund 10% der erhaltenen Menge beim Ozon-Peressigsäure-Prozeß dürfte den neuen Erkenntnissen vollauf Rechnung tragen.

Schwieriger liegen die Dinge, wenn man nach dem Schicksal der 1,2-Butadiene fragt, da die für sie charakteristische Gruppierung B ja als ganz besonders anfällig gegenüber den komplizierenden Einflüssen zumal beim Ozon-Peressigsäure-Prozeß erkannt war.

Um hier einen tieferen Einblick zu gewinnen, haben wir zum Abschluß dieser Untersuchung noch das Verhalten des 4-Vinylcyclohexens-(1) (X) studiert.



Dieses aus einem 1,2- und einem 1,4-Baustein bestehende 6gliedrige dimere Butadien war im Verlaufe der in der ersten Arbeit dieses Bandes geschilderten Versuche durch Destillation an einer Kolonne mit etwa 40 theoretischen Böden auf das sorgfältigste von seinem 8gliedrigen Isomeren befreit worden und konnte dieses Produkt laut Berechnung der Kolonnenwirksamkeit zu höchstens 0,1% enthalten[15]). Dieser Umstand wird weiter unten bei der Bewertung der Abbauergebnisse wichtig werden. Der Kohlenwasserstoff muß normal *Carboxyadipinsäure* XI (das charakteristische Abbauprodukt einzelner 1,2-Bausteine zwischen zwei 1,4-Butadienen in der Buna-Kette) geben. Daneben sind gemäß den Erfahrungen am 5-Vinyldecan 3-Oxyadipinsäure (XII) bzw. die entsprechende Laktonsäure und 3-Ketoadipinsäure (XIII) zu erwarten. Keines dieser Produkte wurde bisher gefaßt, wohl aber *Lävulinsäure* (XIV) und *Bernsteinsäure* (beide in kleinerer Menge). *Lävulinsäure* kann aus Ketoadipinsäure leicht durch Verlust von CO_2 entstehen. Bernsteinsäure muß sich bilden, wenn Lävulinsäure im Verlaufe der scharf oxydativen Nachbehandlung weiter abgebaut wird. Carboxyadipinsäure entstand bei diesen Versuchen (Ozon + Peressigsäure) zu etwa 50—60% d. Th.

Führt man zum Vergleich die Oxydation des Vinyl-cyclohexens nach dem *Leverkusener* Verfahren der Buna-Oxydation mit saurem Kaliumpermanganat durch, so sind die Ergebnisse ganz ähnlich, nur fehlt jetzt die Lävulinsäure völlig und statt ihrer erscheint ein Plus an Bernsteinsäure. Diese macht etwa $^1/_3$ der erhaltenen Carboxy-adipinsäure aus.

Mit dieser Feststellung ist die Möglichkeit einer Fehlerquelle bei der Konstitutionsaufklärung von Butadien-Polymeren durch oxydativen Abbau aufgedeckt, denn dieselben anormalen Produkte können sich auch aus den einzeln stehenden 1,2-Butadienen bilden. Beim *Leverkusener* Verfahren kann die Komplikation stärker ins Gewicht fallen als beim Abbau mit Ozon-Peressigsäure, denn bei diesem sind die Mengen der anormal entstandenen Bernsteinsäure wesentlich geringer.

Bei einem statistisch aufgebauten reinen Butadien-Polymeren können, wie auf S. 82 gezeigt worden ist, höchstens 15% 1,2-Butadien-Einzelgänger auftreten. Wenn sich diese beim Permanganat-Abbau genau so verhalten wie die 1,2-Butadiene im Vinyl-cyclohexen, so würden sie zu etwa $^1/_3$ „anormale" Bernsteinsäure, d. h. 5%, liefern. Da in diesem Fall der Anteil der 1,4-Butadiene gerade 66,7% ($q = 0{,}667$) beträgt und diesem q ein q_B von 0,445, also eine Bernsteinsäure-Ausbeute von 44,5% entspricht, so könnte diese durch die zusätzliche „anormale" Bernsteinsäure auf etwa 49—50% erhöht erscheinen, was einen 1,4-Anteil von 70% vortäuschen würde. Groß kann somit der Einfluß dieser Störung in diesem Falle nicht werden.

Geht man andererseits von der Annahme eines kleinen q von 0,1 aus (10% 1,4—), so wäre $q_{1,2} = 0{,}9$, und das entspricht nach dem Diagramm auf S. 80 Fig. 2 einem $q_{(1)\,1,2}$ von rund 0,01, d. h. man hätte mit 1% 1,2 Einzelgängern zu rechnen, von denen etwa $^1/_3 = 0{,}33\%$ „anormale" Bernsteinsäure lieferten.

[15]) Die Berechnung hat Hr. Dr. van Raay, Mülheim-Ruhr, ausgeführt.

Da bei 10% 1,4-Bausteinen 1% Bernsteinsäure zu erwarten ist ($q_{(n)} = (0,1)^2 = 0,01$), so würden durch die Komplikation statt richtig 1% Bernsteinsäure etwa 1,3—1,33% entstehen, was den scheinbaren 1,4-Gehalt von 11,5% vortäuschen würde. Dieser Effekt ist sicher viel geringer als die Leistungsfähigkeit des oxydativen Abbaus überhaupt bei so geringen 1,4-Gehalten. In ähnlicher Weise lassen sich unter Zuhilfenahme der statistischen Zusammenhänge zwischen Bruchteil der 1,4-Bausteine (q) und zu erwartender Häufigkeit einzelner 1,2-Butadiene die zu erwartenden Störungen für beliebige q ermitteln.

Es zeigt sich dann, daß die Resultate nie um mehr als einige wenige Prozente der 1,4-Anteile falsch sein können. Die Seite 95 erwähnte deutliche Erhöhung einiger in Leverkusen mit Permanganat gefundener Zahlen gegenüber unseren Werten mag aber mit diesem zusätzlichen abnormen Abbau der vereinzelten 1,2-Butadiene in der Buna-Kette zusammenhängen.

Beschreibung der Versuche

Unsere ersten Versuche mit Dodecen-(6) gehen aus dem allgemeinen Teil klar genug hervor, so daß auf eine ausführliche Beschreibung verzichtet werden kann.

Cyclohexen: Spaltung mit Ozon und Peressigsäure

Insgesamt 100 g frisch über Natrium an einer Kolonne destillierten Cyclohexens werden in drei Portionen in je 250 ccm Methylacetat bei —50° mit Ozon gesättigt. Man mischt dann jeden Anteil in einem 1-Ltr.-Kolben mit 200 ccm Eisessig und 100 g 68proz. Peressigsäure. Die Lösung erwärmt sich langsam spontan und siedet schließlich heftig auf (Rückflußkühler). Nach $^1/_4$ Stunde läßt das Sieden nach, worauf man noch über Nacht stehenläßt. Schließlich saugt man unter schwach vermindertem Druck bei etwa 50° (Bad) das Methylacetat ab, versetzt nochmals mit 50 g der gleichen Peressigsäure und wärmt langsam an. Anschließend kocht man noch eine Stunde unter Rückfluß. Nach Vereinigung aller Portionen wird zur Trockne eingedampft, zum Schluß im Vakuumexsikkator über KOH. Erhalten 148 g rohe Säuren (farblose Kristallmasse) vom Schmp. 120—143°.

Diese Rohsäuren geben nach 3maligem Umlösen aus anfänglich 400, zuletzt 250 ccm heißem Wasser 81 g *Adipinsäure* vom Schmp. 151—152°.

Aus der eingedampften Mutterlauge gewannen wir durch 2maliges Umlösen aus Wasser nochmals 24,7 g reine Adipinsäure (151—152°). Die Restlauge enthielt 30 g etwas dunkler gefärbter kristallisierender Säuren vom Schmp. 72—87°. Sie wurde in wenig Methanol gelöst und mit Diazomethan verestert: 35 ccm Ester. Diese lieferten bei der Feinfraktionierung am 1-m-Drehband: 3,0 ccm *Bernsteinsäure-dimethylester* (leicht erstarrend) vom Sdp.$_{17}$ 90°; $n_D^{20} = 1{,}4208$ entspr. 1,8% der anfänglichen Rohsäure, 8,2 ccm *Glutarsäure-dimethylester* vom Sdp.$_{17}$ 105°, $n_D^{20} = 1{,}4240$ entspr. 4,64% der Rohsäure und 3,1 ccm *Adipinsäure-dimethylester* vom Sdp.$_{17}$ 120°. Der Rest besteht aus höher siedenden Kondensationsprodukten, die nicht weiter untersucht wurden.

Aus den Estern erhielten wir mit konz. Salzsäure leicht die entsprechenden reinen Säuren.

Bei Gelegenheit dieser Versuche wurde ein empfindlicher Nachweis von Bernsteinsäure in Adipinsäure ausgearbeitet (Glutarsäure kann nach Umlösen aus Wasser nicht gut in der Adipinsäure verbleiben):

10 g Adipinsäure werden mit 100 mg Bernsteinsäure (1%) im Quarzkölbchen 15 Min. lang auf 200—220° gebracht, dann pulverisiert und unter 0,5 mm bei 100° sublimiert. Die ersten 191 mg zeigen den Schmp. 124—134° und enthalten praktisch die gesamte Bernsteinsäure als Anhydrid. Die nächsten 260 mg zeigen den Schmp. 150—151° und sind bereits Adipinsäure. Die 191 mg geben bei Wiederholung der Operation zunächst 60 mg fast reines Bernsteinsäureanhydrid (70% d. Th.), das nach dem Erwärmen mit einigen Tropfen Wasser und Eindampfen reine Bernsteinsäure vom Schmp. 176—179° liefert.

Nach diesem Test ließ sich in den anfänglich herausfraktionierten insgesamt 105,7 g Adipinsäure keine Bernsteinsäure mehr nachweisen, so daß die aus der Esterfraktionierung abgeleiteten Zahlen korrekt sind.

Ozonspaltung des Cyclohexen-hydroperoxyds

a) mit Nachoxydation nach Asinger

20 g frisch in einer Quarzapparatur i. V. destilliertes Cyclohexen-hydroperoxyd werden in 150 ccm Methylacetat bei —50° mit Ozon gesättigt, alsdann beseitigt man das Lösungsmittel i. V. aus einem Bad von +10°. — Die noch etwas Methylacetat enthaltenden 40 g hochviskosen (und sehr explosiblen) Rückstands läßt man vorsichtig unter starkem Rühren bei 90° in 315 ccm 10proz. NaOH + 180 g Ag_2O eintropfen und rührt noch einige Stunden nach. Es geht alles glatt in Lösung. Man säuert nach dem Abfiltrieren von Silber und -oxyd an und extrahiert 4 Tage lang mit Äther: Erhalten: 17,25 g = 55—60% d. Th. an Abbausäuren vom Schmp. 68—72°. Nach weiteren 14 Stunden Extrahierens kommen nur noch 0,5 g Säuren.

Insgesamt 39 g Cyclohexenhydroperoxyd liefern 36,5 g Rohsäure und 23 g = 21,5 ccm destillierbaren Dimethylester.

Feinfraktionierung: 5,6 ccm reinen Bernstein- und 12 ccm reinen Glutarsäuredimethylester. Kein Adipinester.

b) Nachoxydation mit Peressigsäure

Ausführung wie mehrfach beschrieben. 28 g Hydroperoxyd geben 34,3 g Rohsäure und 24 g = 23 ccm destillierbaren Ester. Davon 1,3 ccm Bernstein- und 17,0 ccm Glutarester.

Ozon-Peressigsäurespaltung des Dodecens-(6)

2 × 57 g Dodecen-(6) in je 150 ccm $CHCl_3$ bei —10° mit Ozon (4,5%) gesättigt, Lösungsmittel i. V. bei +30° abgesaugt, dann unter Kühlung mit je 270 g 50proz. Peressigsäure versetzt, über Nacht auf 65° gehalten und anschließend ½ Stunde am Rückfluß gekocht. Essigsäure zum größten Teil an einer 1-m-Kolonne mit Glasspiralfüllung abdestilliert, anschließend alles mit ätherischer Diazomethan-Lösung verestert. Vom gesamten Ester wurden die niedrig siedenden Anteile am 1-m-Drehband abgenommen, bis der Sdp. des Capronesters erreicht war. Aus diesen Vorläufen ließen sich dann am 40-cm-Drehband bei Atm. Druck abtrennen: 13 ccm *Methylacetat*, 1,4 ccm *Methylbutyrat* (Sdp. 100°,7); 10 ccm *Valeriansäure-methylester*. Außerdem wurden insgesamt 106 ccm *Caprylsäure-methylester* erhalten. Prozentuale Anteile der drei Ester: 1,2; 8,5; 90,3%.

5-Vinyldecan

1. Abbau nach Asinger

Wir hielten uns genau an Asingers Angaben, verwandten als Lösungsmittel aber trockenen Essigester. Die flüchtigen Neutralteile werden am besten am Schluß der Nachoxydation direkt aus dem alkalischen Reaktionsgemisch mit Dampf abgetrieben. Dann filtriert man vom Silber und Silberoxyd ab und macht die Säuren frei. Nicht flüchtige Neutralteile bleiben beim Auflösen des Silberschlammes in verd. Salpetersäure übrig. 57 g Vinyldecan lieferten 7 g flüchtige Neutralteile und 40 g *α-Amyl-capronsäure* $C_4H_9 \cdot CH(C_5H_{11})\ COOH$ Sdp.$_{18}$ 162—163°

$C_{11}H_{22}O_2$ Ber. C 70,97 H 11,83 Äqu. Gew. 186
Gef. » 70,68 » 11,67 „ „ 188,5

Dabei fällt 1,4 g Vorlauf an, der dem Geruch nach aus Buttersäure, Valeriansäure und dgl. besteht.

2. Abbau nach Asinger, „umgekehrte Ozonisierung"

Durch 80 ccm über P_2O_5 getrockneten Essigsäureäthylesters wurde in einer Glasfritten-Waschflasche bei —65° mit der Geschwindigkeit 30 l/Stunde 5proz. Ozon durchgeleitet. Nach einer Stunde — der Essigester war jetzt blau gefärbt — gab man durch einen in der Flüssigkeit mündenden Tropftrichter sehr langsam 35 g 5-Vinyldecan in 140 ccm Essigsäureester zu. Dabei wurde dauernd Ozon durchgeleitet und darauf geachtet, daß die blaue Farbe bestehen blieb. (Essigester nimmt unter diesen Bedingungen maximal etwa 0,142% Ozon auf. Das ist auf gleiches Volumen bezogen rund das Zehnfache der Ozonkonz. in gasförmigem Sauerstoff mit 5% Ozon.) Versuchsdauer 7 Stunden.

Die Aufarbeitung wie oben ergab: 8,8 g flüchtige Neutralteile 25,5 g *α-Amyl-capronsäure* (65%).

3. Abbau mit Ozon-Peressigsäure

Vom Lösungsmittel befreites Ozonid (147 g) aus 114 g Vinyldecan, 210 g 62proz. Peressigsäure + 400 ccm Eisessig, 12 Stunden bei 65°, dann ½ Stunde gekocht. Man destilliert die Hauptmenge der Essigsäure an einer 50 cm langen Vigreux-Kolonne i. V. ab und macht den Rückstand unter Kühlung alkalisch. Dann erfolgt Wasserdampfdestillation. Erhalten: 30 g flüchtige Neutralteile (s. weiter unten). Aus der erkalteten alkalischen Lösung lassen sich mit Äther 3,6 g eines rötlich braunen nicht flüchtigen Öls ausziehen, das beim Anreiben mit Petroläther erstarrt. Analyse und Molgew. stimmen auf die Formel $C_{10}H_{22}O_2$.

Aus der alkalischen Lösung werden 5,5 g niedrige Säuren im C_4-C_5-Bereich sowie 49 g (35%) *α-Amyl-capronsäure* erhalten.

Aus den flüchtigen Neutralteilen, die in der Hauptsache von 96—107° (15 mm) siedeten, wurden an der Drehbandkolonne zwei konstant siedende Fraktionen herausgeschnitten:

I. Sdp.$_9$ 83°, n_D^{20} 1,4248, d_4^{20} 0,827 Menge 4 ccm.

II. Sdp.$_9$ 92°,8; » 1,4335, » 0,823 » 18 ccm.

Die zwei Fraktionen unterschieden sich stark in der Viskosität: I 6,8 cp, II 79,25 cp (20°).

Die Charakterisierung von II als *Decanol-(5)* gelang einwandfrei. Die Analyse stimmte zwar nicht genau ($C_{10}H_{22}O$ Ber. C 75,96 H 13,19 Gef. C 75,12 H 13,87), doch ging das Produkt nach vierstündigem Erhitzen mit Acetanhydrid auf 140° und zweckentsprechender Aufarbeitung in ein Acetat von der Viskosität 15,4 cp, Sdp.$_9$ 96°, n_D^{20} 1,4227, d_4^{20} 0.8600 über, das analytisch rein war.

$C_{12}H_{24}O_2$ Ber. C 71,9 H 12,08 V.Z. 280,5
Gef. » 71,6 » 12,15 » 275

Die Identifizierung der Fraktion I als *Decanon-(5)* gelang nicht mit derselben Schärfe. Ein gut kristallisierendes Semicarbazon war nicht zu erhalten. Das entspricht Erfahrungen, die Bried und Hennion[16]) mit dem Keton gemacht haben. Genau stimmende Analysenzahlen konnten wir nicht erhalten. Bried und Hennion fanden ein n_D^{24} 1,4225, daraus n_D^{20} 1,4243 „d^{24}" 0,8115, daraus „d^{20}" = 0,8152, eine gute Übereinstimmung mit unseren Zahlen ist nur beim Brechungsindex vorhanden. Trotzdem glauben wir, daß kaum etwas anderes als ein etwas unreines Decanon-(5) vorliegen kann. Der starke Viskositätsabfall vom Alkohol zum Keton entspricht den Erwartungen.

α-Amylcapronsäure und Peressigsäure

24 g der Säure gaben, unter den mehrfach beschriebenen Bedingungen mit Eisessig-Peressigsäure behandelt, 1 g flüchtige Neutralteile, 13,5 g Amylcapronsäure zurück (56%), 2,5 g niedrige Fettsäuren im C_4-C_5-Bereich und eine beträchtliche Menge eines nicht näher zu definierenden Harzes.

Oxydation von α-Amyl-capronaldehyd

a) Der Aldehyd wurde aus Vinyldecan-ozonid durch Reduktion dargestellt: Ozonid aus 80 g Vinyldecan + 1,5 l Äther + 265 g Eisessig + 530 g Zinkstaub, Dreihalskolben, Rührung, Stickstoffatmosphäre, Kühlung mit fließendem Wasser. Der Zinkstaub wurde allmählich eingetragen. Vom Zinkschlamm unter N_2 oder CO_2 absaugen, mit Äther nachwaschen. Dann mit 400 g gefälltem $CaCO_3$ und 900 ccm Wasser neutralisieren. Äther soweit möglich abtrennen, wäßrige Schicht mit Dampf destillieren. Destillat mit der Ätherschicht ausziehen, Äther an kurzer Kolonne aus Wasserbad ab- und Aldehyd an Drehbandkolonne feindestillieren. Sdp.$_9$ 89°,3 ohne jeden Vorlauf, n_D^{20} 1,4295, d_4^{20} 0,824. Erhalten: 31 g reinsten Aldehyd.

1. Oxydation nach Asinger

15 g Aldehyd genau nach Asingers Vorschrift oxydiert gaben: 1,75 g flüchtige Neutralteile, 0,3 g Säuren C_4-C_5, 11,5 g *α-Amyl-capronsäure.*

2. Oxydation mit Peressigsäure

31 g Aldehyd, wie mehrfach beschrieben mit 2½ Mol Peressigsäure behandelt, gaben schließlich: 13,2 g flüchtige Neutralteile (Sdp.$_{10}$ 92—99°), hauptsächlich *Decanol-(5)* von den gleichen Eigenschaften wie oben beschrieben, etwa 2 g Säuren im C_4-C_5-Bereich und 8,2 g (27%) *α-Amyl-capronsäure.*

Oxydative Spaltung von 4-Vinyl-cyclohexen

Wir verwandten ausschließlich ein Präparat, das im Verlaufe der Arbeit von Ziegler und Wilms (vgl. S. 30) sorgfältig vom Cyclooctadien-(1,5) befreit worden war.

[16]) Am. Soc. 60, 1718 (1938).

1. Ozon-Peressigsäure

Vinyl-cyclohexen läßt sich in Essigester schlecht ozonisieren, da das Ozonid ausfällt und das Einleitungsrohr verstopft. Wir verwandten daher 95proz. Essigsäure als Lösungsmittel und kühlten während der Ozonisation auf 0°. Weiterverarbeitung wie üblich. Nach dem Abdestillieren der Essigsäure i. V. aus dem Wasserbad in der Schlußphase (nach der Einwirkung der Peressigsäure, Kochen usw.) bleibt ein Sirup, der keine Neutralteile mehr enthält und beim Stehen in einen Kristallbrei übergeht. Diese Abbausäuren wurden mit ätherischer Diazomethanlösung verestert.

Aus etwa 100 g Ester destillierten wir am 1-m-Drehband bei 22 mm unter stetigem Ansteigen des Sdp. von 80° auf 90° und des n_D^{20} von 1,4183 auf 1,4243 12 ccm Vorlauf heraus, der offensichtlich nicht einheitlich war. Dann stieg der Sdp. schnell weiter an, und die Destillation wurde in einem gewöhnlichen hochangesetzten Claisenkolben im Hochvakuum fortgesetzt.

Ein Tropfen des Vorlaufs gab, in Wasser suspendiert, mit p-Nitrophenylhydrazin eine Fällung. Daraufhin schüttelten wir den Vorlauf mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin und identifizierten den gelben Niederschlag mit dem p-Nitrophenylhydrazon von *Lävulinsäure-methylester*. Das gesamte Filtrat vom Hydrazon wurde mit HCl-Gas gesättigt und 2 Stunden lang gekocht, darauf zur Trockne eingedampft. Den harzigen Rückstand extrahierten wir 3mal mit warmem Tetrahydrofuran (das nach Vorversuchen Bernsteinsäure löst) und dampften wieder ein. Der Rückstand wurde nach vorsichtigem Anreiben mit Essigester fest. Die noch etwas gelb gefärbte rohe *Bernsteinsäure* wurde schließlich im Hochvakuum sublimiert. Endlich erhalten 2,2 g vom richtigen Schmp. Mischprobe.

Die weitere Destillation der Hauptmenge der Ester lieferte aus 100 g Rohester 58 g *β-Carboxy-adipinsäure-trimethylester* (Sdp. $_{0,01}$ 90—93°). Dieser Ester gibt dann beim Kochen mit 20proz. Salzsäure und Eindampfen zur Trockne direkt praktisch reine β-Carboxyadipinsäure vom Schmp. 119°, nach 3maligem Umlösen aus Essigester 123°.

2. Saures Permanganat

Vinyl-cyclohexen wurde in Portionen von je 10 g in 200 ccm Benzol in einem 4-l-Kolben unter Rühren und Kühlung von außen durch fließendes Wasser mit einer Lösung von 75 g $KMnO_4$ in 2000 ccm Wasser und 500 ccm 20proz. Schwefelsäure oxydiert, die in Anteilen von je 200 ccm auf einmal zufloß. Man wartete mit der Zugabe einer neuen Portion jeweils bis zum völligen Ausreagieren der letzten. Zum Schluß bleibt die Permanganat-Farbe über 15 Stunden hinweg bestehen. Versuchstemperatur 15—25°. Man reduziert dann durch Einleiten von SO_2, trennt das Benzol ab, treibt noch kurze Zeit Dampf durch die wäßrige Lösung, engt diese auf 750 ccm ein und extrahiert erschöpfend mit Äther (mindestens 50 Stunden bei lebhaft siedendem Äther am Extraktor). Das erhaltene Säuregemisch, von dem aus mehreren Ansätzen schließlich 66 g zur Verfügung standen, enthielt *keine* wesentlichen, mit p-Nitrophenylhydrazin nachzuweisenden Ketonsäureanteile. Es wurde wie im vorigen Versuch weiterverarbeitet.

Aus 63 g Rohester wurden an der Drehband-Kolonne jetzt 10,5 ccm einer ganz konstant bei 97,5° (23 mm) siedenden Fraktion herausdestilliert, die beim Abkühlen mit Leitungswasser erstarrte und bei 18° schmolz. *Bernsteinsäure-dimethylester* (nach Lit. 19°,5). Nähere Identifizierung durch Verseifung. Kein Lävulinester nachweisbar. *Carboxy-adipinester* wurde aus dem Rest im Hochvakuum bei 93—98° (0,025 mm) in einer Menge von 33 g herausdestilliert.

Einige Anwendungen der Benzopersäure-Methode zur Unterscheidung end- und mittelständiger Doppelbindungen

Von *E. Eimers*

(Mit 4 Figuren im Text)

Die zuerst von Meerwein[1]) aufgefundene und später von Boeseken und Stuurmann[2]) näher studierte Tatsache, daß Benzopersäure mittelständige Doppelbindungen (d. h. die Gruppierung C-C=C-C) sehr viel rascher angreift als endständige (in Vinylgruppen), hat in neuerer Zeit eine gewisse Bedeutung im Zusammenhang mit der Konstitutionsermittlung polymerer Butadiene erlangt. K. Ziegler hat als erster die Vermutung ausgesprochen, in Butadien-Polymerisaten könnten auch 1,2-Diene eingebaut sein[3]). Er hat sich später mehrfach[4]) mit der Frage der Konstitution der Buna-Kette beschäftigt. Daher war es natürlich, daß man auch in seinem Arbeitskreis auf das Perbenzoësäure-Verfahren aufmerksam wurde. Ich hatte die Aufgabe, die Methode im Zusammenhang mit den Arbeiten von K. Ziegler auf ihre Brauchbarkeit hin zu überprüfen.

Als ich vor einigen Jahren hiermit begann, war von der Methode in ihrer weiteren Anwendung nur eine kurze Bemerkung in einem Vortrag von E. Konrad[5]) bekannt, aus der für die Praxis des Verfahrens nicht viel mehr als die Anregung, es auszuprobieren, entnommen werden konnte. Nach Abschluß meiner Arbeit[6]) erschienen ausführlichere Publikationen von Kolthoff, Lee und Mairs[7]) sowie von Saffer und Johnson[8]) über den gleichen Gegenstand. Meine Arbeit weicht in der Anlage von den Untersuchungen dieser Autoren in mancher Hinsicht ab, weshalb ihre Publikation geboten erscheint, obwohl ihre Resultate naturgemäß mit jetzt schon bekannten Tatsachen parallel laufen.

---

[1]) J. pr. (2) 113, 9 (1926).
[2]) Rec. 56, 1034 (1937).
[3]) B. 61, 253 (1928).
[4]) A. 473, 57, 63 (1929); 511, 13, 15 ff (1934); * 542, 90 (1939). — Angew. Chem. 49, 502 (1936).
[5]) Gehalten am 19. Juni 1942 in Hannover, abgedruckt: Chem. Ber. des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau, September 1942, S. 942. Vgl. später die ähnl. knappen Mitteilungen von E. Konrad und W. Becker, FIAT-Rev., Präp. Org. Ch. Bd. III, S. 263 (1948); und von W. Graulich und W. Becker, Makromol. Chemie 3, 102 (1949).
[6]) Diplom-Arbeit Heidelberg 1946, Dissertation (Die Konstitution des polymeren Butadiens), T. H. Aachen (1947).
[7]) Polym. Science 2, 199, 206, 220 (1947).
[8]) Ind. Engng. Chem. 40, 538 (1948).

Kolthoff und seine Mitarbeiter haben der Anwendung des Verfahrens auf die Konstitutionsermittlung von Polybutadienen eine sehr sorgfältige Studie der durch die Zersetzlichkeit der Benzopersäure-Lösungen bedingten Fehlerquellen vorausgeschickt. Nach ihren Erfahrungen bewahrt man Benzopersäure für analytische Zwecke am besten in Benzol auf und vermeidet das sonst allgemein vorgeschlagene Chloroform. Durch Ausnutzung dieser Erfahrungen werden sich vielleicht die unten beschriebenen Resultate weiter verschärfen lassen. Ich habe wie alle Autoren vor mir und wie auch Saffer und Johnson in reinem Chloroform (mit konz. Schwefelsäure, Wasser und Soda gewaschen, getrocknet und destilliert) gearbeitet. Da ich im Verlaufe meiner Arbeit die Perbenzoësäurelösungen stets rasch verbrauchte und sie häufig frisch ansetzte, dürften viele der von Kolthoff und Mitarbeitern beobachteten Komplikationen praktisch keine Rolle gespielt haben.

Diese amerikanischen Autoren haben weiter das Titrationsverfahren zunächst am Beispiel des Substanzpaares Ölsäure — Undecylensäure, die eine mit mittel-, die andere mit endständiger Doppelbindung, ausprobiert. Mir standen für diese Austestung die niedrig molekularen Umwandlungsprodukte des Butadiens zur Verfügung, die Ziegler insbesondere zusammen mit Hechelhammer durch „addierende Alkylierung" dargestellt hatte[9]), und weiter auch noch Produkte, die gemäß den Versuchen von Ziegler, Grimm und Willer[4])* erhalten worden waren, d. h. zur Ausarbeitung des Verfahrens dienten die Substanzen:

$C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_4H_9$ (I)

$C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH}{\underset{\displaystyle \vdots}{CH}} \cdot C_4H_9$ (II)
$\quad\quad\quad

Ich begann meine Arbeit mit einer Messung der Reaktionskonstanten der Umsetzung von I (Dodecen-(6)) und II (Vinyldecan) mit Benzopersäure bei 0° und machte dabei ähnliche Beobachtungen wie Meerwein: Die Reaktionskonstanten zeigen im Verlaufe des Versuchs fallende Tendenz. Die Ursache der Erscheinung liegt vielleicht gemäß den Erfahrungen von Kolthoff und Mitarbeitern in einem gewissen Gehalt der chloroformischen Benzopersäurelösung an Zersetzungsprodukten, insbesondere *Chlor*, die zunächst rasch wegreagieren und damit eine höhere Anfangsgeschwindigkeit vortäuschen. Außerdem kann vielleicht — bei mittelständigen Doppelbindungen — das Vorliegen von *cis-trans*-Isomeren die Uneinheitlichkeit bedingen. Bei einem Überschuß von nur 30 bis 40% Persäure ist die Reaktion beim Dodecen-(6) bei 0° nach 2½ Stdn. bereits zu über 90% abgelaufen. Die (bimolekulare) Reaktionskonstante (Einzelheiten s. exper. Teil) ist rund 13—14 (Zeit in Stunden). Beim 5-Vinyldecan ist die Reaktion auch nach 24 Stunden noch nicht zur Hälfte abgelaufen, die Reaktionskonstante[10]) ist von der Größenordnung 0,24—0,3 (Zeit in Stunden), d. h. die Geschwindigkeiten der Oxydation der mittel- und endständigen Doppelbindung sind hier im Verhältnis von ~ 60 : 1 bis 50 : 1 verschieden. Kolthoff und Lee fanden für das Paar Ölsäure — Undecylensäure ebenso Konstanten von 23 und 0,96, also einen Quotienten von nur 24 : 1. Insofern liegen also die Verhältnisse bei meinen Testsubstanzen günstiger als bei dem Paar der amerikanischen Autoren.

In Anbetracht dieser starken Unterschiede hielt ich ein mehr empirisches, graphisches Auswertungsverfahren der Benzopersäure-Titration

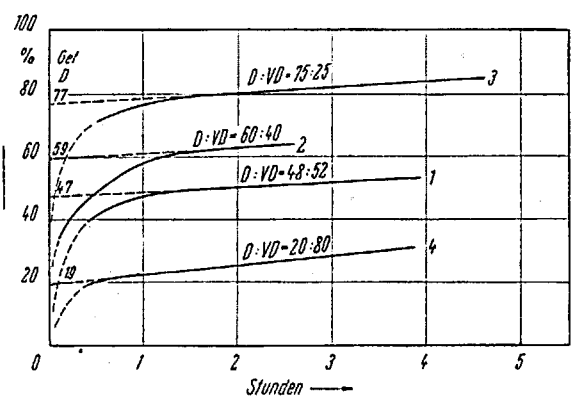


Fig. 1. Analyse von Mischungen aus Dodecen-(6) (D) und 5-Vinyldecan (VD) aus dem zeitlichen Verlauf des Umsatzes mit Benzopersäure.

[10]) Berechnet nach der Formel: $K = \frac{2{,}3}{(a-b)t} \log \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}$ Anfangskonz. an Persäure etwa 0,13 m, an Olefin 0,05—0,09 m.

für möglich. Ich habe es an Mischungen der beiden obengenannten Kohlenwasserstoffe ausprobiert, deren Zusammensetzung mir nur bei den ersten von Anfang an bekannt war, während die weiteren von fremder Hand eingewogen wurden. Mein Verfahren sei an Hand der Fig. 1 erläutert: Ich stellte den Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dar. Bereits nach 1 ½—3 Stunden kommt man in ein Gebiet, in dem der Verbrauch der Persäure durch das sehr langsam reagierende Vinyldecan für einige Zeit praktisch linear verläuft. Durch Rückverlängerung dieses geraden Astes nach links erhält man den gewünschten Prozentsatz des Dodecens-(6). Die Fig. 1 gibt 4 derartige Versuche wieder, bei denen mir die Zusammensetzung der Mischungen bekannt war. Man erkennt, daß die Auswertung auf 1—2% korrekt ist.

Eine zweite ähnliche Versuchsserie, bei der mir die Zusammensetzung der Mischungen zunächst unbekannt war, schloß in folgender Weise ab:

	Vers.	1	2	3	4	5	6
Dodecen-(6)	Ber.	8	18	65,4	65,6	74	94,7
	Gef.	10	20	66	64,5	72	92

Nach diesem günstigen Ergebnis wurden weiter die 3 Hexadecadiene III—V untersucht, und zwar im Gegensatz zu den eben beschriebenen Versuchen, die im Durchschnitt mit 30% Überschuß an Benzopersäure angestellt wurden, mit einem Überschuß von 100%. Auf das Resultat hat dies, wie Fig. 2 zeigt, keinen Einfluß. Man findet richtig beim *normalen Hexadecadien* (III = HD^{I} der Fig. 2) annähernd zwei, beim einfach verzweigten *Vinyl-tetradecen* (IV = HD^{II} der Fig. 2) eine mittel-

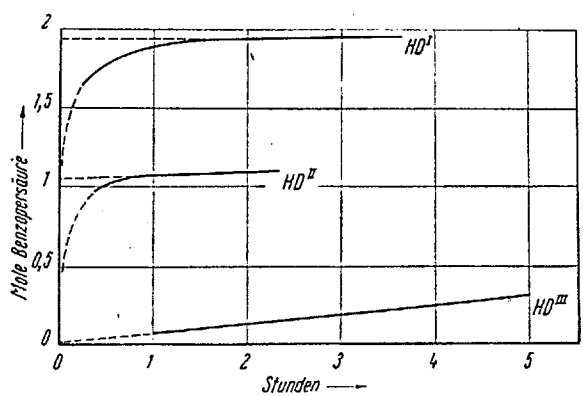


Fig. 2. Zeitlicher Verlauf des Benzopersäureverbrauchs durch die drei isomeren Hexadecadiene III-V.

ständige Doppelbindung, während das *Divinyl-dodecan* (V = HD^{III} der Fig. 3) so langsam mit der Persäure reagiert, daß der Schluß, es enthalte keine derartige Doppelbindung, gerechtfertigt ist.

Damit schien mir das Verfahren genügend erprobt. Es wurde dann zunächst zur Lösung des früher näher diskutierten Problems[11]) herangezogen, nämlich zur Klärung der Frage, ob die Additionsprodukte von Lithiumalkylen an Butadien mit Wasser 1- oder 2-Olefine oder Mischungen beider geben und ob sich gegebenenfalls deren Mengenverhältnis mit der Temperatur bei der Zersetzung durch Wasser ändert. Zu dem Zweck dienten zunächst Octene, die sich aus 1 : 1-Additionsprodukten von Butadien und Lithiumbutyl mit Wasser bzw. Methanol bilden. Fig. 3 gibt die Auswertung dreier bei —50° (O^{I}) +25° (O^{II})

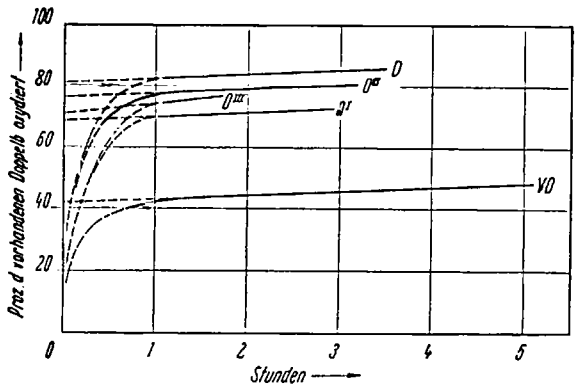


Fig. 3. Prüfung verschiedener Octene und Dodecadiene auf endständige Vinylgruppen mit Benzopersäure.

+80° (O^{III}) aus den metallorganischen Vorstufen durch Methanol freigesetzter Octen-Präparate wieder. Alle enthalten mit nur geringer und keineswegs systematischer Streuung 20—30% Octen-(1). Die größere Streuung mag damit zusammenhängen, daß man beim (Näherungs-)Verfahren in Einklang mit den Erfahrungen von Kolthoff und Lee bei Vinylgruppen am Ende einer geraden Kette nicht ganz exakt arbeitet. Jedenfalls ist ein Einfluß der Bildungstemperatur der Octene auf deren Konstitution nicht feststellbar.

Ein ähnliches Ergebnis lieferte auch die Untersuchung zweier doppelt ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit 12 C-atomen, wie sie bereits 1939 von Ziegler, Grimm und Willer[12]) als Produkte der Reaktion von Lithiumbutyl und 2 Mol Butadien bei nachträglicher Zersetzung mit Wasser oder Alkoholen erhalten worden sind. Diese Kohlenwasserstoffe, ursprünglich als Dodecadien-(2,6) (VI) und 5-Vinyl-decen-(2) (VII) beschrieben — sie sind durch Feindestillation voneinander trennbar —, enthalten tatsächlich auch noch die entsprechenden Isomeren VIa und

[11]) A. 567, 50 (1950).
[12]) A. 542, 90, 92 (1939).

VIIa mit endständiger Doppelbindung. Kohlenwasserstoff VI (bzw. VIa) lieferte mit Benzopersäure die Kurve D der Fig. 3, d. h. es sind 82% aller Doppelbindungen mittelständig, was auf eine Mischung von 64% VI und 36% VIa hinweist. VII + VIIa (Kurve VD Fig. 3) hat 42% aller Doppelbindungen in Mittelstellung, enthält also 16% von VIIa.

VI $C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$

VIa $C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$

$C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH}{\overset{\displaystyle \cdot}{\underset{\displaystyle \cdot}{CH}}} \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ VII

$C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH}{\overset{\displaystyle \cdot}{\underset{\displaystyle \cdot}{CH}}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ VIIa

Alle diese Zahlen für derart gewonnene Kohlenwasserstoffe liegen in derselben Größenordnung: 30, 22, 24% Doppelbindungen am Ende der geraden Hauptkette, bei den Octenen 36 bzw. 16%, bei den Diolefinen mit 12 C-atomen. Sie sind wahrscheinlich nur Streuwerte um eine für alle diese Kohlenwasserstoffe gemeinsam gültige Zahl, die bei 20—25% End-Doppelbindung liegen dürfte. Diese Zahl spielt eine gewisse Rolle bei der Durchführung der kinetischen Analyse von niedrig molekularen, mit Lithiumalkylen erzeugten Butadien-Polymerisaten.

Die nächste Fig. 4 gibt jetzt die Übertragung der Methode auf Butadien-Polymerisate wieder, und zwar handelt es sich einmal um rein alkali-organisch, und zwar mit Lithiumbutyl hergestellte Produkte. Hierbei sollte die Ziegler-Grimm-Willersche Temperaturregel nochmals nach der neuen Methode bestätigt werden.

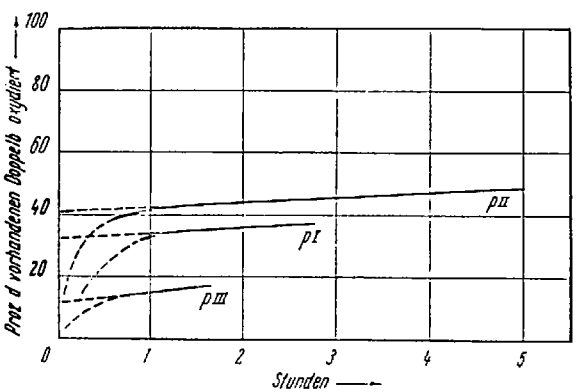


Fig. 4. Analyse einiger Butadien-Polymerisate (P^I—P^{III}) (durch Li-butyl erzeugt)

Das Kurve P^I entsprechende Polymerisat wurde durch Einleiten von Butadien in ätherisches Lithiumbutyl bei 25—30° und anschließende Zersetzung mit Wasser in bekannter Weise hergestellt. Das Äquivalentgewicht pro Doppelbin-

dung berechnet sich aus der bekannten Menge angewandten Lithiumbutyls und dem Endgewicht des Polymerisats nach der Aufarbeitung. Das Polymerisat bestand aus 5,7 g (= 0,1 Mol) „Butan" (aus Li · C_4H_9) und 115 g (2,13 Mol) Butadien, hatte daher den durchschnittlichen Polymerisationsgrad 21 und ein Äquivalentgewicht von 56,8 g pro Doppelbindung.

Gef. lt. Fig. 4 Kurve P^I 32,5 mittel- = 67,5% endständige Doppelbindungen.

Dieser Wert ist wegen der relativ geringen Kettenlänge des Polymeren zu korrigieren, da die in Richtung des Wachstumsprozesses gezählten Enden der Kette nach dem oben Gesagten und den Ausführungen auf Seite 50 vom statistischen Durchschnitt der Kette abweichen. Beim Polymerisationsgrad von rund 20 liegen 5% der Doppelbindungen im Endstück, von diesen sind etwa 75% = 3,75% mittelständig, sie werden also als 1,4-Stück mitgefunden, obwohl dieses Molekülende bei der Frage 1,2- oder 1,4-Dien nicht mitgezählt werden darf. Es verbleiben also 32,5 — 3,75 = 28,75% mittelständige Doppelbindungen im Molekülrumpf ohne Endstück, d. h. in 100 — 5 = 95 Teilen. 28,75 Teile von 95 entsprechen 30,2 von 100. Gefunden also 30,2% 1,4-Butadiene in der Kette *beliebiger* Länge.

Kurve P^{II} wurde mit einem Polymerisat von noch geringerem Molgewicht gewonnen.

Es bestand aus 11 g (0,2 Mol) „Butan" und 100 g (1,85 Mol) Butadien. Durchschnittlicher Polymerisationsgrad 9,25, Äqu. Gew. pro $\overline{|}^{=}$ = 60. Die Kurve führt unmittelbar zu 41% mittelständiger Doppelbindungen. Korrektur wie oben: Beim Pol. Grad 9,25 sind 10,8% der Doppelbindungen im Endstück bzw. 0,75 × 10,8 = 8,1% *mittelständige* Doppelbindungen im Endstück.

Die Kette enthält daher auf 100 — 10,8 = 89,2 Teile 41 — 8,1 = 32,9 Teile mittelständige Doppelbindungen oder 36,8% 1,4-Butadiene.

Ziegler, Grimm und Willer hatten nach ihrer Destillationsmethode für 25—30°-Produkte 25—27% 1,4- und 75—73% 1,2-Butadiene gefunden. Die jetzt erhaltenen Zahlen von 30—37% stimmen damit soweit überein, wie man das bei zwei so grundverschiedenen Methoden und in Anbetracht der bei der Auswertung der Perbenzoësäure-Titration notwendigen Korrekturen nicht viel besser wird erwarten können. Auch ist die Temperaturangabe „25—30°" für die Herstellung der Polymerisate nicht sehr streng richtig. Es können sehr wohl bei der Herstellung der verschiedenen Produkte gewisse Differenzen in der Temperatur bestanden haben.

Kurve P^{III} gibt schließlich die Verhältnisse bei einem —50° Lithiumbutyl-Polymerisat wieder.

Das Polymerisat bestand aus 7,3 g (0,126 Mol) „Butan" und 75,6 g (1,4 Mol) Butadien. Durchschnittlicher Polymerisations-Grad 11,1, Äquivalentgewicht 59,2. Gefunden aus der Kurve 11% mittelständige Doppelbindungen. Es sind 9% der Butadiene im Endstück und 91% in der Kette. Die 9% Butadiene enthalten 9 × 0,75 = 6,75 mittelständige Doppelbindungen, d. h. in den 91% Butadienen der Kette sind 11—6,75 = 4,25% enthalten.

Daraus 1,4-Diene in der Kette: 4,65%. Ziegler, Grimm und Willer fanden für —50°-Produkte 8% 1,4-Butadiene, was in Anbetracht der Natur der beiden im Vergleich stehenden Methoden wiederum als eine gute Übereinstimmung bezeichnet werden darf.

Die Temperaturregel der genannten 3 Autoren ist somit auch nach dem Verfahren der oxydimetrischen Titration bestätigt worden.

Das Titrationsverfahren wurde dann auf zwei bei + 80° bzw. + 50° durch Radikalanregung (mit Azo-isobuttersäureester) gewonnene Polymerisate (vgl. S. 61—68, 92, 93) ausgedehnt.

Die Radikal-Polymerisate schließen sich in ihrem Verhalten den bisher besprochenen Versuchsobjekten nicht ganz an insofern, als die Zeit-Umsatz-Kurven weit weniger charakteristisch ausgeprägt sind, als das bisher der Fall war. Der Übergang der 1. Reaktionsphase in die 2. ist weniger scharf, die Kurven sind im Übergangsgebiet stärker abgerundet und vor allem, sie sprechen viel stärker auf eine Variation des Persäure-Überschusses an. Ganz eindeutig scharf ist hiernach der 1,4-Dien-Gehalt im Radikal-Polymerisat nach diesem primitiven Verfahren vorläufig nicht zu bestimmen, doch bekommt man mit allen Radikal-Polymerisaten, gleichgültig, bei welchen Temperaturen sie entstanden sind, die gleichen Kurven, die auf einen Gehalt der Polymeren von 60 bis 70% mittelständiger Doppelbindungen schließen lassen. In Anbetracht der Tatsache, daß dies mit dem — wesentlich später gefundenen — Ergebnis der oxydativen Spaltung übereinstimmte, schien es nicht lohnend, das Persäure-Verfahren lediglich wegen dieses Schönheitsfehlers in seiner Anwendung auf Radikal-Polymerisate weiter zu verschärfen. Nachdem aber kürzlich Kolthoff und seine Mitarbeiter[7]) mit Benzopersäure für Emulsions-Polymerisate 80% 1,4-Diene gefunden haben, wird es sich doch empfehlen, auch im hier gegebenen Zusammenhang das Persäure-Verfahren nochmals zu überarbeiten.

Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs XXII:

Tetraalphyl-diphenyläthane

Von *K. Ziegler* und *W. Deparade*[1])

(Mit 1 Figur im Text)

In der 17. Mitteilung[2]) dieser Reihe sind Kinetik und Energetik des Zerfalls einer Anzahl Tetraphenyl-dialkyläthane behandelt worden, in der 21. haben Ziegler und Herte über den einzigen bisher unter

[1]) Die vorliegende Arbeit ist ein Auszug aus der Dissertation von W. Deparade „Beiträge zur Kenntnis der Stabilität 6fach substituierter Äthane", Halle (Saale) 1945.

[2]) A. **551**, 150 (1942).

quantitativen Gesichtspunkten näher untersuchten Vertreter der Tetraalphyl-diphenyläthane, das Tetracyclohexyl-diphenyläthan[3]), berichtet. Das Studium des zuerst genannten Äthantyps hatte bereits Beispiele dafür geliefert, daß die Festigkeit der zentralen C-C-Bindungen in solchen Substanzen durch Variation der *aliphatischen* Substituenten stark beeinflußt werden kann, ein Resultat, das mit der quantenmechanischen sogenannten „Resonanztheorie" der Radikaldissoziation wenig in Einklang steht. Die erstaunlich geringe Beständigkeit des Tetracyclohexyl-diphenyläthans mit überwiegend aliphatischer Substitution (Halbwertszeit bei 30° 40 Min., Akt. Energie [E] des Zerfalls 21 Cal, gegenüber E für Hexaphenyläthan = 19 Cal) ließ es geboten erscheinen, auch andere Tetraalphyl-diphenyläthane in diese Untersuchungen einzubeziehen. Es hat sich dabei ergeben, daß Wechsel in den aliphatischen Substituenten bei diesem Äthantyp einen viel stärkeren Einfluß auf die Beständigkeit hat, als er bei den Analogen des Hexaphenyläthans durch Variation der Aryle je hat nachgewiesen werden können.

Einen Kohlenwasserstoff von der vermutlichen Konstitution des Tetramethyl-diphenyläthans (II) mit dem Schmp. 119—120° hat A. Klages[4]) durch Behandlung von Phenyldimethylcarbinol (I) in Eisessig mit Bromwasserstoff und Zinkstaub erhalten:

$$\underset{\text{I}}{2\,C_6H_5(CH_3)_2COH} \xrightarrow[(HBr)]{} 2\,C_6H_5(CH_3)_2CBr \xrightarrow[(Zn)]{} \underset{\text{II}}{C_6H_5(CH_3)_2C{-}C(CH_3)_2C_6H_5}$$

Wir haben diese Versuche nachgearbeitet und das Produkt auch erhalten. Jedoch ist die Ausbeute schlecht, sie übersteigt selten 20% d. Theorie. Den gleichen Kohlenwasserstoff kann man nach der „Äthermethode"[5]) aus Phenylisopropylkalium mit Tetramethyl-äthylenbromid oder mit 2-Phenylisopropylbromid erhalten, Ausbeute bis 38%, womit die Konstitution als gesichert angesehen werden kann.

Für die Herstellung unserer weiteren Versuchsobjekte, des Tetraäthyl- (Schmp. 44°), Tetrapropyl- (Schmp. 92°) und Tetrabutyl-diphenyläthans (Schmp. 63°), haben wir uns trotz des schlechten Verlaufs des einfachen Verfahrens von Klages bedient. Die Ausbeuten an kristallinen Äthanen schwanken hier zwischen 20 und 40%.

Nach Abschluß unserer Arbeit hat Kharasch[6]) eine sehr elegante neue Methode zur Darstellung des Tetramethyl-diphenyläthans gefunden. Thermische Zersetzung von Diacetylperoxyd in Cumol liefert das Äthan überraschend glatt. Wirksam sind dabei die aus dem Peroxyd gebildeten freien Methyle, die das Cumol primär zum 2-Phenylisopropylradikal

[3]) A. **551**, 222 (1942).
[4]) B. **35**, 2638 (1902).
[5]) A. **437**, 227 (1924).
[6]) J. org. Chem. **10**, 401 (1945).

dehydrieren. Es ist zu vermuten, daß auch die anderen eben genannten Äthane analog zugänglich sein werden.

In der Literatur ist schließlich noch, und zwar von K. Ziegler und B. Schnell[7]) ein Tetrabenzyl-diphenyläthan beschrieben worden. Wir konnten diese früheren Resultate bisher nicht wieder einwandfrei reproduzieren, so daß wir auf die Berücksichtigung dieses Äthans im Rahmen der vorliegenden Untersuchung verzichteten.

Die Beständigkeit der Tetraalkyl-diphenyläthane

Das Tetramethyl-diphenyläthan läßt sich i. V. ohne weiteres unzersetzt destillieren. Auch bei gewöhnlichem Druck kann es ohne wesentlichen Zerfall destilliert werden, sofern man sehr rasch arbeitet. Läßt man den Kohlenwasserstoff jedoch langsam an der Kolonne destillieren, so geht bei einer in der Flüssigkeit gemessenen Temperatur von 290 bis 350° das ganze Material innerhalb von etwa 10 Minuten bei einer Dampftemperatur von rund 150° über. Das Destillat ist ein äquimolekulares Gemisch von Cumol und α-Methylstyrol. Es findet also, ähnlich wie es von den Tetraphenyl-dialkyläthanen bei viel niedrigerer Temperatur bekannt ist, ein glatter Zerfall unter Disproportionierung statt.

$$C_6H_5(CH_3)_2C-C(CH_3)_2C_6\dot{H}_5 \rightarrow C_6H_5(CH_3)_2CH + C_6H_3(CH_3)C=CH_2$$

Es ist naheliegend, hierbei die intermediäre Bildung von Phenyl-isopropylradikalen anzunehmen und diesen Zerfall somit als Beweis für die primäre Radikaldissoziation des Äthans anzusehen. Daß dies zulässig und richtig ist, hat dann eine ausführliche Untersuchung der 3 anderen obengenannten Äthane dieses Typs erwiesen, worauf wir weiter unten zurückkommen.

Um die Temperatur festzustellen, bei welcher der Zerfall beginnt, haben wir kleine Substanzproben in Schmelzpunktsröhrchen unter Stickstoff eingeschmolzen, verschieden lange und verschieden hoch erhitzt und dann jeweils die inzwischen eingetretene Erniedrigung des Schmelzpunktes bestimmt. Wir konnten sehr leicht feststellen, bis zu welchem Betrage der disproportionierende Zerfall des Äthans bei einer bestimmten Vorbehandlung fortgeschritten war. Nach diesen Versuchen kann man als Temperatur des beginnenden Zerfalls 240° ansehen. Bei dieser Temperatur sind nach einstündigem Erhitzen etwa 7% des Materials zerfallen, was eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um 4° zur Folge hat. Es ist charakteristisch und weist auf die primäre Bildung von Radikalen beim Zerfall hin, daß die Zersetzungstemperatur in einer Atmosphäre von Sauerstoff wesentlich niedriger liegt. Der Beginn der Zersetzung wurde so schon bei 210° beobachtet.

[7]) A. 437, 239, 254 (1924).

Die Temperatur der beginnenden Zersetzung liegt bei *Tetraäthyl-diphenyläthan* bemerkenswerterweise um rund 100° tiefer, nämlich bei 140°, und die beiden Kohlenwasserstoffe *Tetrapropyl-* und *Tetrabutyl-diphenyläthan* zersetzen sich schon von etwa 110° an merklich.

Hieraus ergibt sich der oben schon angedeutete starke Einfluß der Alphylreste auf die Beständigkeit der Äthane, und zwar vermitteln die eben zuletzt genannten Kohlenwasserstoffe den Übergang vom Tetracyclohexyl-diphenyläthan, das schon um +30° herum merklich zerfällt, zu dem vergleichsweise recht beständigen Tetramethyl-diphenyläthan.

Rein qualitativ war damit bereits ein grundsätzlicher Einblick in das Verhalten der Tetraalphyl-diphenyläthane gewonnen: Die Grenzen der thermischen Beständigkeit des bisher stabilsten und labilsten Vertreters liegen um genau 200° auseinander! Bei quantitativer Betrachtung war aber noch sehr viel zu tun: Wie groß sind die genauen Zerfallskonstanten (Halbwertszeiten), wie groß die Aktivierungsenergien usw. in den einzelnen Fällen? Es zeigte sich sehr bald, daß mit der vorzüglich an Tetraphenyl-dialphyläthanen ausprobierten Untersuchungsmethode der Messung der Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme bei Gegenwart von Pyrogallol (zur Zerstörung hochaktiver Primärperoxyde) nicht weiterzukommen war. Die notwendigen Versuchstemperaturen liegen hier zu hoch, und das verhindert einen sauberen Reaktionsverlauf.

Der thermische Zerfall des Tetramethyl-diphenyläthans konnte zunächst sehr einfach und, wie wir fanden, recht genau aus Schmelzpunktsbestimmungen abgeleitet werden. Zu dem Zweck bestimmten wir einerseits die Abhängigkeit des Schmelzpunkts des Tetramethyl-diphenyläthans von der Menge beigemischter Disproportionierungs-Produkte (Cumol und Methylstyrol 1 : 1), andererseits die Schmelzpunkte einer Serie von verschieden lang und verschieden hoch (unter N_2) erhitzter Substanzproben. Aus beiden Meßserien kann man leicht die jeweiligen Zersetzungsgrade und daraus die Zerfallskonstanten, Halbwertszeiten, Aktivierungsenergien usw. ableiten. Einzelheiten hierzu sind aus dem experimentellen Teil zu ersehen. Hier sei nur folgendes gesagt: Der Zerfallsprozeß, der nach diesem Verfahren bequem bis zu einem Zersetzungsgrad von etwa 60—70% verfolgt werden kann, folgt recht gut dem Gesetz der Reaktionen 1. Ordnung. Die Zerfallskonstanten (Zeit in Minuten) betragen bei

243°,2: 0,0025, bei 247°,1: 0,0035, bei 254°,8: 0,0075.

Die zugehörigen Halbwertszeiten sind 278, 198 und 92 Minuten Die Aktivierungsenergie errechnet sich für das erste Intervall von nur 3°,9 zu 46 Cal. für das zweite von 7°,7 zu 53,5 Cal. Der wahrscheinlichste für das größtmögliche Intervall zwischen 243°,2 und 254°,8 errechnete Wert ist 51 Cal.

Diese Zahl ist nun nicht etwa ohne weiteres die Aktivierungsenergie der wahren Radikaldissoziation des Tetramethyl-diphenyläthans, ebensowenig wie die oben angegebenen Reaktionskonstanten und Halbwertszeiten unmittelbar diesen Dissoziationsvorgang charakterisieren, denn das, was man wirklich mißt, ist die Bruttoreaktionskonstante K_{dp} der Disproportionierung, besser des Zerfalls unter Disproportionierung:

$$R—R \rightleftharpoons 2\,R— \rightarrow R \text{ plus } H + R \text{ minus } H$$

$K_{diss.}$ ⟶

$K_{dp.}$ ⟶

In der 18. Mitteilung dieser Reihe ist gezeigt worden, daß bei den Tetraphenyl-dialkyläthanen K_{dp} um 1—3 Größenordnungen kleiner sein kann als die Konstante K_{diss} der wahren primären Radikaldissoziation, und zwar deshalb, weil die Disproportionierung aus dem Dissoziationsgleichgewicht heraus stattfindet. Jedes primär gebildete Radikal hat damit in der Regel eine viel größere Chance, mit seinesgleichen zum Äthan zurück zu assoziieren als sich mit einem 2. zu disproportionieren. Die Verhältnisse dürften beim Tetramethyl-diphenyläthan kaum anders liegen, d. h. das gemessene K_{dp} bestimmt eine obere Grenze für K_{diss} und ebenso das oben für die Brutto-Disproportionierung berechnete E, besser E_{dp}, eine obere Grenze für die wahre Aktivierungsenergie E_{diss} des Radikalzerfalls.

Beim Tetraphenyl-dimethyläthan sind beide Größen, E_{diss} und E_{dp} bekannt[8]), sie unterscheiden sich um 2 Cal. Von einer ähnlichen Größenordnung dürfte dieser Unterschied auch beim Tetramethyl-diphenyläthan sein, d. h. die Aktivierungsenergie des wahren Radikalzerfalls dieser Substanz E_{diss} wäre von der Größenordnung 50 Cal. und wohl kaum kleiner als 45 Cal.

Dieser Schluß läßt sich noch in folgender Weise stützen: Wie oben angegeben, ist die reine Disproportionierung (unter Luftabschluß) von etwa 240° ab merklich, die Zersetzung bei Gegenwart von Sauerstoff ebenso schon von 210° an, d. h. das Äthan verschwindet bei 240° rein thermisch behandelt etwa ebenso schnell wie durch Autoxydation bei 210°. Das kann Verschiedenes bedeuten, je nachdem ob die Autoxydation als Kettenreaktion verläuft oder nicht. Beide Möglichkeiten gibt es: Beim Hexaphenyläthan[9]) zum Beispiel bestimmen die Kettenreaktionen das Reaktionsbild, bei gewissen Tetraaryl-äthanen spielen sie nach Coops, Nauta und Ernsting[10]) keine besondere Rolle.

Ohne autoxydative Kettenreaktionen verläuft die Autoxydation im Tempo der Radikaldissoziation. Dann würde im vorliegenden Fall

[8]) A. 551, 198 (1942).
[9]) A. 504, 162ff (1933).
[10]) Rec. 60, 245 (1941).

K_{diss} bei 210° = K_{dp} bei 240° sein, und da die Temperaturkoeffizienten von der Größenordnung 3 sind, würde K_{diss} bei 240° rund 27 K_{dp} bei 240° sein.

Spielen Kettenreaktionen mit, kraft deren der Zerfall einer Äthanmolekel zwangsweise die autoxydative Zerstörung von durchschnittlich n weiteren Äthanmolekeln ohne deren vorherigen Zerfall in Radikale nach sich zieht, so würde sich dieser Faktor auf $\frac{27}{n}$ verkleinern. Es leuchtet dabei ohne weiteres ein, daß n höchstens = 27 sein kann. In diesem Falle würden K_{diss} und K_{dp} exakt gleich sein. Das wäre nur dann möglich, wenn der Wasserstoffaustausch zwischen 2 Phenylisopropylradikalen bei 240° wesentlich rascher als deren Rückassoziation stattfände. Für wahrscheinlich halten wir das nicht, zumal da nach den oben zitierten Erfahrungen von Kharasch bei etwa 160° die Assoziation der Phenylisopropyle unzweifelhaft noch viel rascher verläuft als der Wasserstoffaustausch — sonst wäre die von diesen Autoren gefundene neue Synthese des Tetramethyl-diphenyläthans ja gar nicht möglich!

In Analogie zu den Befunden am Hexaphenyläthan wäre mit einer Länge der autoxydativen Reaktionskette von einigen wenigen, vielleicht 3—6 Gliedern zu rechnen, dann käme man zu der Beziehung $K_{diss} = 5—10 \times K_{dp}$ ein Resultat, das mit Hinblick auf die für Tetraphenyl-dimethyläthan früher exakt festgestellte Beziehung $K_{diss} = 8 \times K_{dp}$ möglich und vernünftig erscheint.

Wenn hiernach auch beim Tetramethyl-diphenyläthan keine exakte Messung der Zerfallskonstanten (K_{diss}), gelungen ist, so kann man doch über deren Größenordnung kaum im Zweifel sein, ebensowenig über die ungefähre Höhe der Aktivierungsenergie und über das Temperaturgebiet, in dem der Zerfall des Kohlenwasserstoffs merklich wird.

Bei den anderen obenerwähnten Tetraalphyl-diphenyläthanen (mit Alphyl = Äthyl, Propyl, Butyl) war eine analoge Ableitung der Zersetzungs-Geschwindigkeiten aus Schmelzpunkts-Beobachtungen nicht möglich, da diese Produkte eine sehr viel geringere Kristallisationsfreudigkeit als das Anfangsglied der Reihe zeigen. Statt dessen gelang hier wieder eine Messung der wahren Zerfallskonstanten (K_{diss}), und zwar nach einem neuen Verfahren mit Chinonen als Abfangmitteln.

Messung von Zerfallsgeschwindigkeiten labiler Äthane mit Chinonen als Abfangreagentien

Die Reaktion zwischen den freien organischen Radikalen und Chinon, die im Falle des Triphenylmethyls zum Hydrochinon-bis-triphenylmethyläther führt, ist schon lange bekannt[11]).

$$O{=}C_6H_4{=}O + 2(C_6H_5)_3C— \rightarrow (C_6H_5)_3COC_6H_4OC(C_6H_5)_3$$

[11]) B. 43, 1300 (1910).

Im Zusammenhang mit reaktionskinetischen Problemen ist sie von Ziegler und Orth auf die Substanzkombination Chloranil + 9-Phenylfluorenyl übertragen worden[12]). Die Verwendung von Chloranil für solche Versuche ist deshalb besonders bequem, weil dieses Chinon mit tertiären aromatischen Aminen vom Typ des Dimethylanilins tiefblau gefärbte Chinhydrone bildet, deren Farbe leicht zu messen ist und so eine bequeme quantitative Erfassung des Chinons gestattet. Zu einer Prüfung der Frage, ob die Addition der Radikale an Chloranil so rasch erfolgt, daß sich dieses Chinon als Abfangmittel für die Messung von Zerfallsgeschwindigkeiten labiler Äthane eignet, sind Ziegler und Orth seinerzeit nicht gekommen, weil ihre Versuche an bestimmten nicht vorauszusehenden Schwierigkeiten hängenblieben. Wir nahmen jetzt das Studium der Reaktion zwischen Chloranil und labilen Äthanen wieder auf.

Erhitzt man Tetrapropyl-diphenyläthan in einem geeigneten Lösungsmittel (etwa Chlorbenzol) mit Chloranil in geringem Unterschuß auf 130°, so verblaßt die schwachgelbe Farbe der Lösung bald, und es verschwindet das Chloranil nach einiger Zeit völlig. Nach dem Abkühlen färbt sich eine Probe der Lösung auf Zusatz von Dimethylanilin nicht mehr blau. Im übrigen kristallisierte Tetrachlor-hydrochinon aus. Das kann nicht anders verstanden werden, als daß sich, ähnlich wie beim Triphenylmethyl, zwar zunächst der folgende Hydrochinon-äther:

$$C_6H_5(C_3H_7)_2C\cdot O\cdot C_6Cl_4\cdot O\cdot C(C_3H_7)_2C_6H_5 \rightarrow C_6Cl_4(OH)_2 + 2C_6H_5(C_3H_7)C{=}CHC_2H_5$$

bildet, dieser aber dann gleich in Richtung des Pfeils weiter in Tetrachlor-hydrochinon und zwei Moleküle eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes zerfällt. Es läßt sich ohne weiteres zeigen, daß diese Reduktion des Chloranils zu seinem Hydrochinon nur ausgelöst wird durch zugesetztes Äthan und nicht etwa durch dessen Disproportionierungsprodukte; denn wenn man das Äthan zunächst unter gewöhnlichem Druck destilliert und dadurch in eine Mischung von 4-Phenylheptan und 4-Phenylhepten verwandelt und nun diese Mischung mit Chloranil erhitzt, so bleibt die Reduktion des Chloranils aus[13]).

In dieser Reaktion konnte möglicherweise eine brauchbare Grundlage für eine Messung der Zerfallsgeschwindigkeiten des Äthans vorliegen. Um

[12]) B. 65, 628 (1932). Eine wertvolle Untersuchung über „Die Verbindungen von freien Radikalen mit Chinonen" hat auch A. Sippel auf Anregung durch O. Dimroth durchgeführt: Dissertation, Würzburg 1931.

[13]) Breitenbach (B. 75, 505 [1942]) hat nachgewiesen, daß sich in erhitzten Mischungen von Styrol und Chloranil Tetrachlorhydrochinon bildet und ist geneigt, dies als eine Bestätigung eines Polymerisationsmechanismus des Styrols unter Wanderung eines aktivierten Wasserstoffatoms anzusehen. Aus unseren hier wiedergegebenen Beobachtungen geht hervor, daß Tetrachlorhydrochinon aus Radikalen und Chloranil entstehen kann. Breitenbachs Resultate sind somit auch aus der heute allgemein akzeptierten Radikal-Kettenreaktions-Theorie der Polymerisation verständlich.

dies im einzelnen zu prüfen, erschien es richtig, die Reaktion zunächst an einem der schon in der 17. Mitteilung ausführlich untersuchten Tetraphenyl-dialkyläthane auszuprobieren, da man so den Anschluß an die schon vorhandenen reaktionskinetischen Messungen bekommen mußte. Wir wählten als Versuchsobjekt zunächst das *Tetraphenyl-dimethyläthan*, weil es von allen seinen Homologen die höchste Zersetzungstemperatur hat und somit den Tetraalkyl-diphenyläthanen besonders nahekommt.

Das Tetraphenyl-dimethyläthan reagiert mit Chloranil etwa von 60° ab wie zu erwarten nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2(CH_3)C \cdot C(CH_3)(C_6H_5)_2 + OC_6Cl_4O \rightarrow C_6Cl_4(OH)_2 + 2(C_6H_5)_2C{=}CH_2,$$

was durch präparative Aufarbeitung eines größeren Ansatzes exakt gezeigt werden konnte. Auch hier ist also der entsprechende Hydrochinon-äther nicht zu fassen, und es bildet sich an seiner Stelle neben Tetrachlor-hydrochinon das asymmetrische Diphenyläthylen. Nach dieser Feststellung wurde die Geschwindigkeit der Reaktion vermessen: Lösungen des Äthans in Brombenzol mit etwa 20% Überschuß an Chloranil wurden unter Luftabschluß in Ampullen eingefüllt und verschieden lange erhitzt, anschließend rasch abgekühlt und dann nach Zusatz von Dimethylanilin im Zeißschen Stufenphotometer vermessen. Die Abnahme der Chloranil-Konzentration in der Lösung ist dabei der Abnahme der Extinktion des blauen Chinhydrons proportional. Die nachfolgende Tabelle enthält ein Versuchsprotokoll, aus dem ohne weiteres zu ersehen ist, daß die Reaktion ganz streng nach der ersten Ordnung verläuft:

Tab. 1. *Tetraphenyl-dimethyläthan + Chloranil in Brombenzol bei 64,6°*)*

min.	0	15	35	55	85	115	570	690
ε_{gelb}**)	2,02	1,67	1,35	1,15	0,97	0,89	0,78	0,80
$\Delta\varepsilon$	1,23	0,88	0,56	0,36	0,18	0,10	—	—
l—x	1,00	0,715	0,455	0,293	0,146	0,081	—	—
$K \times 10^2$	—	2,24	2,25	2,23	2,26	2,18	—	—

$K \times 10^2$ (Mittel) = 2,23

*) Einzelheiten siehe experimenteller Teil. **) Zeiß-Filter S 57.

Die Reaktionskonstante selbst — $2{,}23 \times 10^{-2}$ — ist nicht unmittelbar mit einer der in der 17. Mitt. mit Sauerstoff als Abfangreagens gemessenen Zerfallskonstanten des Tetraphenyl-dimethyläthans zu vergleichen, weil wir bei 64,6° (sd. Methanol) arbeiteten, die Vergleichsmessungen aber bei anderen Temperaturen ausgeführt wurden. Diese Vergleichsmessungen ergaben bei 60° $1{,}23 \times 10^{-2}$ und bei 70° $4{,}69 \times 10^{-2}$. Trägt man die Logarithmen dieser Konstanten gegen die reziproke Temperatur in ein Diagramm auf und interpoliert man mit Hilfe dieser Kurve auf 64,6°, so kommt man zu dem Wert $2{,}24 \times 10^{-2}$, was innerhalb der Fehlergrenzen mit dem nach dem neuen Verfahren bestimmten Wert von $2{,}23 \times 10^{-2}$ übereinstimmt.

Das Chloranil ist also als Abfangmittel für die Bestimmung der Zerfallskonstanten labiler Äthane bestens geeignet, und es ist von allen bisher für diese Zwecke verwandten Reagentien (außer Chloranil noch Jod, Stickoxyd und Sauerstoff) das einzige, das sich unmittelbar und ohne zusätzliche Kunstgriffe verwenden läßt. Die Messung wurde anschließend noch bei einer zweiten Temperatur (56,5°, sd. Aceton) wiederholt. Das Ergebnis war ähnlich gut: $K_{56,5°} = 0{,}73 \times 10^{-2}$.

Kombiniert man diese Konstante mit der Konstanten $2{,}23 \times 10^{-2}$ für 64,6°, so ergibt sich eine Aktivierung von 30,4 kcal gegenüber 29,6 bis 30,8 kcal, wie sie früher auf anderem Wege festgestellt wurde. Die Übereinstimmung ist also in jeder Weise ausgezeichnet.

Die Unabhängigkeit der Reaktionskonstanten vom Reagens, die besonders eindrucksvoll beweist, daß hier tatsächlich allein der Zerfall des Äthans als langsamster Vorgang geschwindigkeitsbestimmend ist, läßt sich mit Chinonen als Reagentien besonders einfach weiter belegen, da es ja nicht schwierig ist, die Chinon-Komponente zu variieren. So führte 2,6-Dichlorchinon bei 65° zu folgender Versuchsserie:

Tab. 2. *Tetraphenyl-dimethyläthan + 2,6-Dichlorchinon bei 65°*)*

min.	0	10	20	30	45	60	75	95	115	300
ε_{gelb}**)	1,59	1,29	1,09	0,94	0,76	0,64	0,56	0,49	0,44	0,3
$\Delta\,\varepsilon$	1,23	0,93	0,73	0,58	0,40	0,28	0,20	0,13	0,08	—
1—x	1,00	0,756	0,593	0,472	0,325	0,228	0,1625	0,106	0,065	
$K \times 10^2$	—	2,81	2,61	2,50	2,49	2,46	2,42	2,36	2,37	—

*) Einzelheiten siehe experimenteller Teil. **) Zeiß-Filter S 57.

Streicht man den etwas herausfallenden Anfangswert, so ist die Reaktionskonstante im Mittel $2{,}46 \times 10^{-2}$, während sie bei 65° auf Grund des oben angegebenen Interpolationsverfahrens $2{,}4 \times 10^{-2}$ sein soll. Auch das Dichlorchinon gibt übrigens ein tiefblaues Chinhydron mit Dimethylanilin, dessen Farbe bei genügend Amin im Überschuß der Chinon-Konzentration streng proportional ist.

Nach diesen günstigen Erfahrungen mit gechlorten Chinonen als Reagentien wurde nunmehr das Verfahren auf die Tetraalkyl-diphenyläthane übertragen, allerdings unter Verzicht auf das Tetramethyldiphenyläthan mit seiner so besonders hohen Zersetzungstemperatur. Die Tetraalkyl-diphenyläthane lassen sich nach dem neuen Verfahren tatsächlich vermessen, jedoch verlaufen die Versuche nicht ganz so glatt wie im Falle des Tetraphenyl-dimethyläthans. Dies hängt damit zusammen, daß die substituierten Styrole, wie sie im Verlauf der Reaktion aus den Tetraalkyl-diphenyläthanen entstehen, gegenüber Chloranil unter den Versuchsbedingungen nicht ganz beständig sind, sondern zusätzlich mit dem Chinon reagieren. Man erkennt dies daran, daß man,

um ein vollständiges Verschwinden des Chloranils zu vermeiden, jetzt einen größeren Überschuß an Chloranil nehmen muß, als bei Tetraphenyl-dimethyläthan nötig war. So betrug die Extinktionsabnahme (unter bestimmten Bedingungen gemessen, s. exp. Teil) 0,89 Einheiten pro/m.-Mol verschwundenes Tetraphenyl-dimethyläthan. Beim Tetrapropyl-diphenyläthan dagegen 1,23 Einheiten. Trotzdem erscheint das Verfahren brauchbar, zum mindesten zur Bestimmung der Größenordnung der Zerfallskonstanten, da die erste Reaktionsordnung befriedigend gewahrt ist, wie die nachfolgende Tabelle zeigt:

Tab. 3. *Tetrapropyl-diphenyläthan + Chloranil in Chlorbenzol bei 110,6° (siedendes Toluol)*)*

min.	0	30	50	95	160	230	∞
ε_{gelb}**)	1,95	1,74	1,65	1,40	1,22	1,01	0,28
$\Delta\,\varepsilon$	1,67	1,46	1,37	1,12	0,94	0,73	0
l—x	1,00	0,875	0,82	0,67	0,56	0,437	0
K × 10^3	—	4,45	3,96	4,22	3,63	3,60	—

K × 10^3 (Mittel) = 0,4 τ = 173,00 Min.

Tetrapropyl-diphenyläthan + Chloranil in Chlorbenzol bei 117,8° (siedendes n-Butanol))*

min.	0	15	30	50	70	90	∞
ε_{gelb}**)	1,83	1,60	1,42	1,20	1,08	0,96	0,28
$\Delta\,\varepsilon$	1,55	1,32	1,14	0,92	0,80	0,68	0
l—x	1,00	0,852	0,736	0,594	0,516	0,439	0
K × 10^2	—	1,07	1,03	1,04	0,95	0,91	—

K × 10^2 (Mittel) = 1,0 τ = 69 Min.

Tetrapropyl-diphenyläthan + Chloranil in Chlorbenzol bei 126,2° (siedendes n-Butylacetat))*

min.	0	10	20	30	40	55	∞
ε_{gelb}**)	1,74	1,42	1,13	0,95	0,83	0,74	0,28
$\Delta\,\varepsilon$	1,46	1,14	0,85	0,67	0,55	0,46	0
l—x	1,00	0,781	0,582	0,459	0,377	0,315	0
K × 10^2	—	2,48	2,70	2,59	2,44	2,10	—

K × 10^2 (Mittel) = 2,5 τ = 27,6 Min.

*) Einzelheiten siehe experimenteller Teil. **) Zeiß Filter S 57.

Die zugehörige Aktivierungsenergie errechnet sich zwischen 110,6° und 117,8° zu 34 und 38 kcal. Die Zahlen sind vermutlich noch recht unsicher. Zu Präzisionsmessungen eignet sich das Verfahren bei den Tetraalkyl-diphenyläthanen somit vorläufig noch nicht, und es wird vor allem weiterer Versuche bedürfen, um die Ursache des zusätzlichen Chloranil-Verbrauchs zu ergründen.

An und für sich ist es für eine derartige reaktionskinetische Vermessung nicht unbedingt nötig, daß die auf den Zerfall des Äthans in Radikale folgenden Reaktionen völlig einheitlicher Art sind. Es ist nur wesentlich, daß sie sehr rasch verlaufen, und daß die Substanzanteile, die etwa verschiedenen Folgereaktionen anheimfallen, während des ganzen Versuchsverlaufs immer im gleichen Verhältnis stehen. Diese Bedingung ist beim Chloranil hier offenbar erfüllt, sonst könnte der monomolekulare Charakter der Reaktion nicht so gut gewahrt sein. Im übrigen wurden mit dem Tetrapropyl-diphenyläthan noch 2 Versuche in Chlorbenzol als Lösungsmittel bei 117°,8 angestellt, davon der eine in 0,5proz., der andere in 0,1proz. Lösung. Die gefundenen Reaktionskonstanten, die hier allerdings etwas größere Streuungen aufweisen (es handelt sich um die ersten Messungen), lagen in beiden Fällen bei etwa $1{,}0 \times 10^{-2}$. Die Reaktionskonstanten sind also von einem Wechsel in der Anfangskonzentration im Verhältnis 5 : 1 unabhängig, wie es nur der Fall sein kann, wenn ungeachtet gewisser die Gesamtgenauigkeit verringernder sekundärer Effekte das Gesamtgeschehen von einer echten monomolekularen Reaktion bestimmt ist.

Anschließend wurde das Verfahren auf das *Tetrabutyl-diphenyläthan* angewandt. Die Reaktionskonstanten und die Aktivierungsenergie betrugen im Mittel:

bei	110,8°		117,8°		126°
$K \times 10^2$	0,485		1,23		2,68
E(kcal.):		39,6		37,2	

Es wurde außerdem noch eine Messung mit Dichlorchinon als Reagens gemacht, und zwar bei 117,5°. Sie führte zu einer Zerfallskonstanten von $1{,}24 \times 10^{-2}$ in bester Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Wert. Damit ist auch für eines dieser Äthane die Unabhängigkeit der Reaktionskonstanten vom gewählten Reagens gezeigt, und die Deutung der Reaktionskonstanten als Zerfallskonstanten sichergestellt.

Vom Tetraäthyl-diphenyläthan wurde bisher nur eine Messung, und zwar bei 142° gemacht. Die an sich geplante Ausdehnung der Messung auf andere Temperaturen mußte aus äußeren Gründen einstweilen unterbleiben. Die Messung läßt sich an sich einwandfrei durchführen, wie das folgende Versuchsprotokoll zeigt.

Tab. 4. *Tetraäthyl-diphenyläthan + Chloranil in Chlorbenzol bei 142,1° (siedender Dibutyläther)**)

min.	0	10	25	40	60	80	420	510
ε_{gelb}**)	1,84	1,45	0,99	0,74	0,49	0,38	0,03	0,03
$\Delta\,\varepsilon$	1,81	1,42	0,96	0,71	0,46	0,35	0	0
I—x	1,00	0,785	0,530	0,392	0,254	0,194	0	0
$K \times 10^2$	—	2,42	2,54	2,34	2,28	2,05	—	—

$K \times 10^2$ (Mittel) = 2,3

*) Einzelheiten siehe experimenteller Teil. **) Zeiß Filter S 57.

In Bestätigung der nach dem primitiven Verfahren der Schmelzpunktsbestimmung erhitzter Proben gewonnenen Erfahrungen zersetzt sich dieses Äthan merklich schwerer als seine beiden Homologen; denn die Zerfallskonstante hat erst bei 142° den Wert wie die des Tetrabutyl-körpers bei 126°.

Zusammenfassend ist also zu sagen: In dem „Chloranil-Verfahren" liegt eine bequeme neue Methode zur Messung von Zerfallskonstanten labiler Äthane vor, die sich mit Vorteil auch zur Vermessung der Tetraalkyl-diphenyläthane verwenden läßt. Allerdings entspricht die hier mögliche Genauigkeit nicht ganz der früher mit anderen Verfahren und an anderen Objekten erreichten.

Durch die beschriebenen Versuche wird gleichzeitig bewiesen, daß die untersuchten Tetraalphyl-diphenyläthane wirklich, und zwar bei bemerkenswert tiefen Temperaturen von wenig über 100° echte Radikal-Dissoziation zeigen. Dieser Nachweis liegt vor allem in dem völlig analogen Verhalten des Tetraphenyl-dimethyläthans und der Tetraalkyl-diphenyläthane bei der reaktionskinetischen Vermessung. Für das erste Äthan ist aber von Ziegler und Mitarbeitern die Radikal-Dissoziation in aller Schärfe nachgewiesen worden, und die Deutung der mit Chloranil stattfindenden Reaktionen, insbesondere auch der völlig monomolekulare Verlauf, ist nur durch die Annahme der primären Bildung von Radikalen möglich.

Die spontane Radikalbildung aus Tetraalphyl-diphenyläthanen wurde außerdem noch dadurch sichergestellt, daß diese Substanzen als sehr wirksame Polymerisations-Erreger fungieren können. Davon wird in einer der nachfolgenden Arbeiten die Rede sein.

Ungeachtet des Umstandes, daß die oben angegebenen Aktivierungs-Energien der Zerfallsreaktion keinen Anspruch auf hohe Genauigkeit erheben können, bietet das jetzt gut zu überblickende gesamte Versuchsmaterial ein in sich widerspruchslos geschlossenes, nicht unvernünftiges Bild insofern, als die Reihenfolge der thermischen Empfindlichkeit einiger besonders gut untersuchter derartiger Äthane mit der Reihenfolge der festgestellten Akt. Energien übereinstimmt. Die folgende Tab. 5 erläutert dies.

Tab. 5. *6fach substituierte Äthane. Temperaturen beginnender Radikal-Dissoziation und Aktivierungs-Energien des Zerfallsprozesses*

Nr.	Substituenten	Zersetzungstemp.	AE(kcal)	α
1.	$4CH_3$, $2C_6H_5$	240°	50	5×10^{17}
2.	$4C_2H_5$, $2C_6H_5$	142°	—	—
3.	$4C_3H_7$, $2C_6H_5$	110°	34—38	1×10^{17}—$1{,}6 \times 10^{19}$
4.	$4C_4H_9$, $2C_6H_5$	110°	37—39	8×10^{17}—1×10^{20}
5.	$\boxed{2CH_3, 4C_6H_5}$	60°	30	8×10^{17}
6.	$4C_6H_{11}$, $2C_6H_5$	30°	21	5×10^{13}
7.	$\boxed{6C_6H_5}$	—20°	19	3×10^{14}

Die besondere Unbeständigkeit des Tetracyclohexyl-diphenyläthans erscheint hiernach nicht als etwas Einmaliges und nur diesem Kohlenwasserstoff Eigentümliches, sondern diese Eigenschaft ist bei diesem Kohlenwasserstoff lediglich ganz besonders stark ausgeprägt. Das erscheint verständlich im Zusammenhang mit der Annahme räumlicher Einflüsse auf den Zerfall 6fach substituierter Äthane, wie sie der eine von uns diskutiert hat[14]).

Soweit (bei Nr. 5 und 7) die in Spalte 2 aufgeführten Substituenten umrandet sind, handelt es sich nicht um Tetraalphyl-diaryläthane. Mit den Aktivierungsenergien (AE) dürfte gleichzeitig auch der Gang der *Dissoziationswärmen* (Energiedifferenzen zwischen Äthanen und 2 Mol Radikalen im *Gleichgewicht*) festgelegt sein, da die AE Maximalwerte für die Dissoziationsenergien (DE) festlegen und man die DE mit guten Gründen nur wenig Cal. niedriger als die AE einzuschätzen hat.

In der 17. Mitt. dieser Reihe wurde gezeigt, daß die seit den klassischen Versuchen von Schlenk bekannte Wirkung der Substitution des Hexaphenyläthans durch p-ständige Phenyle sich zwischen Stammsubstanz und 4fach phenyliertem Typ durch eine Differenz der AE (und damit wohl auch der DE) von nur etwa 2 Cal. sich verrät. (Hexaphenyläthan AE 19 Cal. DE 12 Cal., Tetrabiphenylyl-diphenyläthan AE 17 Cal. daraus DE ~ 10 Cal.). Die Bindefestigkeit des hypothetischen Hexabiphenylyläthans kann zwar wegen der Undurchführbarkeit entsprechender Messungen nicht angegeben werden, sie dürfte aber auch nur um einige wenige Calorien tiefer und kaum viel unter 10 Cal. liegen. Es liegen ferner Messungen neueren Datums von Preckel und Selwood[15]) vor. Sie fanden für verschiedene Hexaaryläthane Dissoziationsenergien zwischen 9 und 12 Cal.

Man kann hiernach sagen, daß die Beeinflußbarkeit der Festigkeit der Äthanbindung durch Variation ausschließlich aromatischer Reste sich im Bereiche von Energiedifferenzen der Größenordnung von höchstens etwa 10 Cal. bewegt.

Vergleicht man damit die in Tab. 7 niedergelegten Ergebnisse, so erkennt man, was weiter oben schon angedeutet wurde, daß die Wirkung der Variation rein aliphatischer Substituenten viel stärker ist. Die Energiedifferenzen können hier bis zu 30 Cal. betragen.

Dabei überrascht wieder die Sonderstellung des Methyls, die auch in der Reihe der Tetraphenyl-dialkyläthane zu verzeichnen war. Bei diesen Substanzen liegen die Temperaturgebiete gleicher Zerfallsgeschwindigkeit für das Anfangsglied und die höheren Homologen um etwa 60—70° auseinander und das Anfangsglied ist um 4—5 Cal. stabiler. In der

[14]) A. **551**, 146ff (1942); Ang. Chem. **61**, 168ff (1949).
[15]) Am. Soc. **63**, 3397 (1941).

Reihe der Tetraalphyl-diphenyläthane sind die entsprechenden Zahlen etwa 120° und 10—15 Cal. Hier zeichnet sich offenbar eine bestimmte Gesetzmäßigkeit ab.

Es ergibt sich die Konsequenz, daß es sinnvoll erscheinen muß, bei den höheren Hexaalphyläthanen, etwa vom Hexapropyl-Derivat ab, bei Temperaturen um 200° und darüber nach echter Radikal-Dissoziation zu suchen. Geeignete Versuchsobjekte sind zwar bis heute nicht bekannt, doch dürften derartige Substanzen jedenfalls viel leichter darzustellen sein als das in der Literatur vielfach diskutierte hypothetische Hexacyclohexyläthan.

Eine ausführliche Behandlung dieser Fragen hat der eine von uns an anderer Stelle[16]) gegeben.

Beschreibung der Versuche

Tetramethyl-diphenyläthan

1. 54 g Dimethylphenylcarbinol bei 0° in 139 g Eisessig, enthaltend 35% HBr, eintragen und weiter unter Kühlung portionsweise mit 40 g Zinkstaub versetzen. 1—2 Stdn. unter gelegentlichem Schütteln stehenlassen, dann mit Wasserdampf destillieren, bis im Kühler die ersten Spuren des kaum flüchtigen festen Tetramethyl-diphenyläthans erscheinen. Das in Wasser Unlösliche mit Äther isolieren: 8 g = 17% d. Th. farblose Kristalle vom Schmp. 113° nach 1maligem Umlösen aus Alkohol.

2. Das gleiche, aber mit 29 g HCl in 270 ccm Eisessig und 80 g Zinkstaub: 9 g = 19% d. Th. Schmp. 119°.

Beim Einsatz größerer Carbinolmengen gehen die Ausbeuten in jedem Fall zurück. 120 g Carbinol geben 14 g = 14%, 218 g 22 g = 12% d. Th.

3. Phenylisopropylkalium aus 15 g Phenylisopropyl-methyläther in Äther liefert nach dem bekannten Verfahren mit 12,5 g Tetramethyl-äthylenbromid 4 g = 33,6% des Kohlenwasserstoffs. Ähnlich mit 38% d. Th. aus der gleichen Kaliumverbindung mit Phenylisopropylbromid. Dies durch Sättigen von Phenyldimethyl-carbinol mit HBr-Gas in der Kälte, aufgießen auf Eis, ausäthern, waschen mit Wasser und $NaHCO_3$-Lösung, trocknen mit $CaBr_2$ und Wegsaugen des Äthers i. V. bei möglichst niedriger Temperatur. Den Rückstand sofort wieder in absol. Äther lösen und unverzüglich der K-verbindung zugeben. Alles möglichst rasch, da das Bromid sehr zersetzlich ist.

(Derzeit bestes Verfahren vermutlich das von Kharasch[6]).

Tetraäthyl-diphenyläthan

66 g Diäthyl-phenylcarbinol (aus Benzoëester + $BrMgC_2H_5$) werden wie oben unter 1. beschrieben verarbeitet. Wenn mit Dampf praktisch nichts mehr übergeht — eine Kristallisation erscheint hier nicht — isoliert man das Unlös-

[16]) K. Ziegler: 25 Jahre „Zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs", Ang. Chem. 61, 168 (1949).

liche mit Äther. Man erhält ein sehr dickflüssiges Öl, das man im extremen Hochvakuum ($< 10^{-3}$ mm) destillieren kann. (Eine ausgesprochene „Kurzwegdestillation" wäre vermutlich vorzuziehen.) Die Substanz siedet unter den Umständen gegen 120°. Das Äthan zersetzt sich aber schon ab 140°. In der tiefgekühlten Schutzvorlage vor der Hg-Diffusionspumpe findet man stets gewisse Anteile der leicht flüchtigen Disproportionierungs-Produkte. Ausbeute: 25 g des dickölige Destillats, das zu etwa $^2/_3$ aus dem gewünschten Tetraäthyl-diphenyläthan besteht, da es bei der Destillation unter Normaldruck etwa $^2/_3$ seines Gewichtes niedrig siedender Disproportionierungs-Produkte liefert.

Die Substanz begann nach 10 Monaten Stehens Kristalle abzuscheiden und ging dann im Kühlschrank in einen Kristallbrei über. Durch Zugabe von nicht zu wenig Alkohol und Kühlung auf —20° kann man die Kristallmenge vermehren und die öligen Nebenprodukte auflösen. Absaugen. 75 g des Öls gaben schließlich 17 g des kristallinen Äthans vom Schmp. 44°. Bei Wiederholung des Versuchs wird man zweckmäßig von Anfang an Alkohol zugeben und tiefkühlen.

$C_{22}H_{30}$ Ber. C 89,75 H 10,27 M 294
Gef. » 89,91 » 10,32 » 274,282

Tetra-n-propyl-diphenyläthan

Wird analog dem vorigen Äthan hergestellt, doch unterläßt man zweckmäßig die Hochvakuumdestillation. Das Produkt kristallisiert auch so. Nach Bildung der ersten Kristalle reibt man mit wenig n-Propanol an, kühlt auf —20° und gibt allmählich mehr n-Propanol zu. Wenn sich der Kristallbrei nicht mehr verdickt, saugt man scharf ab und wäscht mit Äthanol nach. 38,5 g Dipropyl-phenylcarbinol (nach Grignard dargestellt) liefern 6 g = 16—17% d. Th. Schmp. 92° (aus Äthanol).

$C_{26}H_{38}$ Ber. C 89,15 H 10,85 M 350
Gef. » 89,13 » 10,87 » 333 337

Tetra-n-butyl-diphenyläthan

Wie oben, jedoch bläst man bei der Dampfdestillation nur einige Minuten intensiv Dampf durch und beseitigt den Rest flüchtiger Anteile später im Hochvakuum bei höchstens 100°. Die Kristallisation des dicken Öls setzte nach Wochen ein. Weitere Verarbeitung wie beim vorigen Produkt. 88 g Dibutyl-phenylcarbinol (nach Grignard dargestellt) gaben bis zu 32 g = 39% kristallisiertes Äthan vom Schmp. 62°. Nach Umlösen aus Äthanol 63°.

$C_{30}H_{46}$ Ber. C 88,7 H 11,3
Gef. » 88,46 » 11,5

Zersetzung der Tetraalkyl-diphenyläthane in der Hitze

Tetramethyl-diphenyläthan

1. Ein kleiner hochangesetzter Claisenkolben ist mit Gaseinleitungsrohr und einem Thermometer am Kolbenboden, einem Thermometer im Dampfraum und mit einigen Raschig-Ringen im seitlichen Hals ausgerüstet. Man füllt 5 g Tetra-

methyl-diphenyläthan ein und verdrängt die Luft durch Stickstoff. Anschließend erhitzt man zum Sieden. Bei einer Innentemperatur von 290° erreicht das Thermometer im Dampfraum 130° und schließlich geht das meiste bei innen 330° und etwa 140° im Dampf über. Es bleibt praktisch kein Rückstand. 0,3292 g des Destillats verbrauchten bis zur eben bleibenden Gelbfärbung in Eisessig 1,31 ccm einer 1,046 molaren Lösung von Brom in Eisessig, sie enthalten mithin 0,1618 g *Phenyl-propylen*, das sind 49,16%. Zwei weitere Bestimmungen ergaben 50,95 und 50,90% Phenylpropylen.

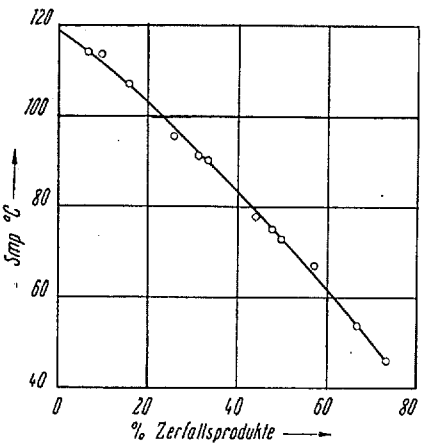


Fig. 1. Schmelzdiagramm des Tetramethyldiphenyläthans in Mischung mit den Produkten seines Zerfalls.

2. In Anlehnung an die Methode von Rast[17]) wurde das Schmelzdiagramm der Fig. 1 für Mischungen von Tetramethyl-diphenyläthan mit seinen Disproportionierungs-Produkten (β-Phenyl-propylen + Cumol 1 : 1) aufgenommen. Wägung der Proben unmittelbar in den etwa 2 mm weiten Röhrchen mit einer Mikrotorsionswaage der Empfindlichkeit 0,01 mg.

3. Das Äthan wird genau unter den Bedingungen von 2. im Dampf von Temperierflüssigkeiten erhitzt. Als solche dienen Isochinolin reinst (Ges. f. Teerverwertung, Duisburg-Meiderich), Sdp. 243°,2, Chinaldin (247,1°) und Diphenyl (254,8°). Die Temperaturen wurden durch das gleiche abgekürzte Thermometer mit 0,2°-Teilung eines Anschütz-Satzes gemessen, dessen Kugel einige cm über der siedenden Flüssigkeit hing. Siedegefäß 100 ccm Kjeldahl-Kolben mit 60 cm langem Hals.

Tab. 6.

Temp. = 243,2°

Zeit (min.):	60	90	120	150	180	210	255	330	390
Schmp.:	107,4	101,0	97,2	92,5	86,7	82,7	74,8	72,6	58,2
% Zerfall:	15,5	22,4	26,4	31,0	36,5	40,6	48,0	50,1	63,5
1—x	0,845	0,776	0,736	0,69	0,635	0,594	0,52	0,50	0,465
$K \times 10^2$	0,28	0,28	0,258	0,246	0,238	0,248	0,256	0,21	0,197

Mittel 0,25

Temp. = 247,1°

Zeit (min.):	10	20	30	60	90	120	180	240
Schmp.:	115,6	114	112,3	102,9	95,0	87,9	75,6	65,4
% Zerfall	4,5	7,0	9,3	20,3	28,7	35,5	47,5	56,8
1—x	0,955	0,93	0,907	0,797	0,713	0,645	0,525	0,432
$K \times 10^2$	0,46	0,368	0,32	0,315	0,370	0,360	0,360	0,347

Mittel 0,35

[17]) B. 55, 3727 (1922).

Temp. = 254,8°

Zeit (min.):	30	60	90	120	150
Schmp.	102,4	85,5	73,1	64,2	56,5
% Zerfall	20,7	37,8	49,6	57,8	65,0
l—x	0,793	0,622	0,504	0,422	0,35
K × 10^2	0,765	0,79	0,766	0,716	0,70

Mittel 0,747

E für das erste Intervall 46 Cal., für das zweite 53,5, für das größte 51.

Tetrapropyl-diphenyläthan

Der Kohlenwasserstoff zersetzt sich schon bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum. Der Prozeß beginnt bei 145° in der Flüssigkeit. Der Sdp. in der Dampfphase ist etwa 100°. Nach 15 Min. ist alles zersetzt. Im Schmelzpunktsröhrchen kann man die beginnende Zersetzung bei 120° nachweisen: Nach ¼stündigem Erhitzen ging der Schmp. von 93,5° auf 93° zurück. In gleicher Weise bei 130° auf 91° und nach einer Stunde auf 87°. Für eine exakte Auswertung dieser Erscheinung eignet sich dieses Beispiel nicht. Bei den zwei weiteren Äthanen sind die Erscheinungen beim Erhitzen ähnlich.

Labile Äthane und Chinone

Tetraphenyl-dimethyläthan und Chloranil

5 g des Kohlenwasserstoffs[18]) werden zusammen mit 4 g Chloranil in 200 ccm Chlorbenzol unter Luftabschluß gelöst und dann 3 Stunden lang (etwa 12fache Halbwertszeit des Äthans) auf 70° gehalten. Die Farbe des Chloranils verblaßt, und es kristallisiert während des Erhitzens das farblose, schwer lösliche Tetrachlorhydrochinon aus. Nach dem Abkühlen wird es abgesaugt, man erhält 3,2 g gegenüber 3,4 g d. Th., Schmp. 238°, Mischprobe. Aus der verbleibenden Lösung schüttelt man zunächst überschüssiges Chloranil und Spuren des Hydrochinons mit einer 4,5proz. wässerigen Kalilauge aus. Abschließend schüttelt man noch so lange und so häufig mit der gleichen Kalilauge auf der Maschine, bis die Lauge völlig farblos bleibt. Dann trennt man das Chlorbenzol durch eine sehr langsame Destillation i. V. an einer Kolonne ab. Der Rückstand — 6 g — wird durch Vakuumdestillation vollends vom Chlorbenzol befreit und dann nach den Angaben von Ziegler, Hertel und Whitney[19]) als asymmetrisches *Diphenyläthylen* identifiziert und außerdem auf einen Gehalt an asymmetrischem Diphenyläthan geprüft. Das Äthan konnte nicht nachgewiesen werden, woraus folgt, daß die beim Zerfall des Tetraphenyl-dimethyläthans entstehenden Radikale offenbar nur mit dem Chloranil und nicht mit ihresgleichen unter Disproportionierung reagieren.

Reaktionskinetische Versuche

Es wurde zunächst geprüft, wieweit für das blaue Chinhydron aus Chloranil und Dimethylanilin Proportionalität zwischen Chloranil-Konzentration und Extinktion besteht. Zu dem Zweck wurden durch geeignete Mischung aus einer 0,02 molaren Stammlösung von reinstem mehrfach aus o-Dichlorbenzol umkristal-

[18]) Darst. siehe z. B. A. **551**, 182—83 (1942).
[19]) A. **551**, 202 (1942).

lisierten Chloranil in Chlorbenzol eine Reihe von Lösungen bereitet, die als Lösungsmittel $^1/_4$ Vol. Chlorbenzol + $^3/_4$ Vol. Dimethylanilin enthielten. Die Lösungen wurden dann im Zeißschen Stufenphotometer in der 2,5-mm-Küvette mit dem Filter S 57 (gelb) und S 53 (grün) vermessen und die ε-Werte unmittelbar am Instrument abgelesen. Die Lösungen waren:

	0,00125	0,00250	0,00333	0,0050 molar
Konz. Verhältnis	1 :	2 :	2,67 :	4
	Die Extinktionen für gelb:			
	0,53	1,06	1,42	2,15
Ihr Verhältnis	1 :	2 :	2,67 :	4,06
	Die Extinktionen für grün:			
	0,4	0,8	1,04	1,60
Ihr Verhältnis	1 :	2 :	2,6 :	4

Es ist also Proportionalität zwischen Extinktion und Chloranil-Gehalt vorhanden. Die Extinktionen ändern sich übrigens kaum, wenn man in reinem Dimethylanilin arbeitet. Daraus läßt sich schließen, daß unter den von uns gewählten Bedingungen praktisch alles Chloranil als Chinhydron vorliegt.

Lösungen von Chloranil in Chlorbenzol und Brombenzol halten sich auch bei höherer Temperatur (bis 126° geprüft) gut, bei Gegenwart von Dimethylanilin dagegen treten Veränderungen auf, in deren Verlauf sich dem Methylviolett ähnliche Farbstoffe bilden. Das Dimethylanilin wird daher zweckmäßig erst am Schluß in der Kälte zugegeben.

Für die eigentliche Reaktionskinetik kochte man zunächst 100 ccm Brombenzol unter Stickstoff aus und ließ sie im Stickstoffstrom erkalten. Daraufhin brachte man 0,5 g Chloranil und 0,5 g Tetraphenyl-dimethyläthan ein und schüttelte bis zur völligen Lösung. Von dieser Lösung pipettierte man je 5 ccm in Ampullen ab, die anschließend auf —80° gekühlt, hoch evakuiert und dann abgeschmolzen wurden. Alsdann erhitzte man die Ampullen im Dampf geeigneter Flüssigkeiten auf die Versuchstemperatur. Man nimmt dann nach geeigneten Zeiten die Ampullen heraus und kühlt sie rasch ab. Die ungleichmäßigen Versuchsbedingungen durch den Temperaturanstieg zu Beginn des Versuchs werden dadurch ausgeschaltet, daß man als Ausgangspunkt der Messung jeweils eine 10 Minuten lang erhitzt gewesene Ampulle nimmt und diese als 0-Lösung betrachtet. Nach dem Abkühlen und Öffnen der Ampullen führt man 3 × 5 ccm frisch destilliertes farbloses Dimethylanilin ein und bestimmt den Extinktionskoeffizienten im Stufenphotometer. In dieser Weise sind die Zahlen der in Tab. 1—4 im allgemeinen Teil wiedergegebenen Versuchsprotokolle entstanden.

Die Versuche mit 2,6-Dichlorchinon werden völlig analog durchgeführt, man löst anstelle von 0,5 g Chloranil 0,4 g Dichlorchinon. Die Extinktionswerte sind von einer ähnlichen Größenordnung wie beim Chloranil. Das Versuchsprotokoll ist im allgemeinen Teil wiedergegeben (Tab. 2).

Tetrapropyl-diphenyl-äthan. Die Versuchslösung bestand aus 100 ccm Brombenzol, 0,5 g Chloranil und 0,445 Tetrapropyl-diphenyläthan (Molverhältnis 4 : 2,5). Es wurden Versuche in siedendem Butylacetat (126,2°), siedendem Butanol (117,8°) und siedendem Toluol (110,6°) ausgeführt.

Tetrabutyl-diphenyläthan. Versuchslösung wie im vorigen Versuch, aber mit 0,562 g Tetrabutyl-diphenyläthan. Heizflüssigkeiten gleichfalls wie soeben beschrieben.

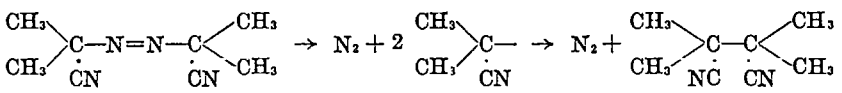
Tetraäthyl-diphenyläthan. Die Versuchslösung bestand aus 100 ccm Brombenzol, 0,5 g Chloranil und 0,374 g Tetraäthyl-diphenyläthan (Molverhältnis Chloranil : Kohlenwasserstoff = 4 : 2,5), Versuchstemperatur 142,1° (siedender Dibutyläther).

Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs XXIII:

Der Zerfall des Azo-isobuttersäurenitrils und verwandter Substanzen

Von *K. Ziegler, W. Deparade* und *W. Meye*

Seit einer Reihe von Jahren sind im Arbeitskreis des oben zuerst Genannten das 1896 von Johannes Thiele[1]) entdeckte Azo-isobuttersäurenitril (I) und andere verwandte Azokörper (z. B. der entsprechende Dimethylester) als bequeme Mittel zur Erzeugung hochaktiver, wenn auch nur sehr kurzlebiger Radikale bekannt und in Gebrauch[2]). Die Radikale, z. B. II, bilden sich aus den Azokörpern, z. B. I, bei der Abspaltung von Stickstoff, die von + 80° ab lebhaft und oberhalb 100° stürmisch wird. Sie sind unmittelbar nicht wahrzunehmen, auch nicht durch etwa vorübergehend auftretende Färbungen, da sie sich sehr rasch weiter verändern, insbesondere zu Bernsteinsäure-Abkömmlingen, z. B. dem Tetramethyl-bernsteinsäurenitril III dimerisieren.



I II III

Entsprechend gewissen Überlegungen von Wieland[3]) und neuerdings von Huisgen[4]) könnte man sich vorstellen, daß bei der Zersetzungsreaktion gar nicht unbedingt intermediär Radikale entstehen müßten: Der Stickstoff könnte auch in dem Maße aus dem Molekül herausbrechen, wie sich die beiden Molekülreste allmählich einander nähern. Daß diese Vorstellung hier sicher nicht stimmt, geht aus folgenden Beobachtungen hervor:

[1]) A. 290, 1 (1896).

[2]) Diese Tatsache ist zuerst erwähnt in der Dissertation von W. Deparade, „Beiträge zur Kenntnis der Stabilität sechsfach substituierter Äthane", Halle (Saale), März 1945. Die reaktionskinetischen Messungen der vorliegenden Publikation bilden einen Teil der Dissertation von W. Meye, „Zerfall und katalytische Wirkung aliphatischer Azokörper", Aachen 1949.

[3]) A. 480, 157 (1930).

[4]) A. 562, 137 (1949).

1. Zersetzt man Azo-isobuttersäure-Abkömmlinge (Nitril, Ester) in Lösung in einem abgeschlossenen Raum, aber ohne Ausschluß von Sauerstoff, so ist die Gesamtdruckänderung bei lebhaftem Schütteln gering. Die Effekte der Reaktion I → II und einer Peroxydbildung gemäß

$$2\,(CH_3)_2\dot{C}(CN) + O_2 = (CH_3)_2C(CN)-O-O-\dot{C}(CN)(CH_3)_2$$

heben sich offenbar gerade gegenseitig auf. Schließt man den Sauerstoff aus, so ist die Gasentwicklung normal.

2. Schon J. Thiele hat gefunden, daß bei der Zersetzung des Nitrils nebenher Isobuttersäurenitril entsteht. Es kann sich nur durch eine Disproportionierung der Cyan-isopropyle bilden. Statt des dann ebenfalls zu erwartenden Methacryl-nitrils konnten wir unter den Zersetzungsprodukten des Nitrils höher molekulare, gut kristallisierende Substanzen isolieren, in denen wir Verbindungen vom Typ IV und V vermuten, wie sie durch Anlagerung von Cyan-isopropylen an Methacrylnitril im Verhältnis 2 : 1 bzw. 2 : 2 entstehen können:

$$(CH_3)_2C(CN)-CH_2-\dot{C}(NC)-C(CH_3)_2(CN) \qquad \text{IV}$$

$$(CH_3)_2C(CN)-CH_2-\dot{C}(NC)-\dot{C}(CN)(CH_2-C(CH_3)_2(CN)) \qquad \text{V}$$

$$(CH_3)_2C(CN)-O-C_6Cl_4-O-\dot{C}(CN)(CH_3)_2 \qquad \text{VI}$$

3. Es wurde S. 62 schon erwähnt, daß die Radikale mit Chloranil in Form des Tetrachlor-hydrochinonäthers VI aus sich zersetzendem Azonitril abgefangen werden können. Allerdings ist die Bildung auch des Tetramethyl-bernsteinsäurenitrils III so nicht zu unterdrücken, doch läßt sich beim Molverhältnis 3,5 : 1 bis 4 : 1 das Chloranil völlig zum Verschwinden bringen. Die Ausbeute an rein herausgearbeitetem VI beträgt dann gegen 40%, auf Chloranil bezogen. Die an sich wenig wahrscheinliche Möglichkeit, daß das Chloranil den Stickstoff etwa unmittelbar aus dem Azokörper ohne Zwischenbildung von Radikalen verdrängte, ist deshalb auszuschließen, weil das Tempo der Stickstoff-Entwicklung aus derartigen Azoverbindungen auch bei Gegenwart eines großen Chloranil-Überschusses dasselbe ist wie ohne Chloranil.

4. Azo-isobuttersäurenitril und seine Verwandten sind, wie schon S. 61 ff. erwähnt, vorzügliche Polymerisationserreger[5]), worüber in der

[5]) Auch diese Tatsache ist in der erwähnten Dissertation von W. Deparade angeführt.

letzten Zeit mehrfach publiziert worden ist[6]), und zwar nicht nur gegenüber typisch leicht polymerisierbaren Vinylkörpern, sondern auch gegenüber dem relativ reaktionsträgen Äthylen[7]). Die Fähigkeit zur Auslösung von Polymerisationen kann man heute aber als eine sehr charakteristische Eigenschaft freier Radikale betrachten.

5. Die Thieleschen Azokörper sind schließlich auch vorzügliche „Katalysatoren" anderer Prozesse, die nach dem Schema der Radikal-Kettenreaktionen verlaufen, wie der Anlagerung von Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform an Äthylen und α-Olefine oder der unabhängig durch Kharasch, Urry und Kuderna[8]) sowie Ziegler, Deparade und Meye[7]) entdeckten Anlagerung von Aldehyden an Olefine zu Ketonen.

Im Zusammenhang mit eingehenden Untersuchungen über derartige radikal-katalysierte Reaktionen schien es uns wertvoll, eine genaue Kenntnis der Zerfallsgeschwindigkeiten dieser Azokörper in einem möglichst weiten Temperaturbereich zu gewinnen. Reaktionskinetische Messungen bei höheren Temperaturen sind nicht schwierig. Sie sind unter Ausnutzung der von Ziegler, Seib, Knoevenagel, Herte und Andreas[9]) für die Messung der Sauerstoffabsorption von labilen Äthanen entwickelten Methodik leicht auszuführen, nur daß man eben hier den zeitlichen Verlauf der Stickstoff-*Entwicklung* verfolgt. Wir beobachteten bei Verwendung kleiner Substanzmengen von 10 bis 20 mg manometrisch die *gesamte* Stickstoffabgabe bis zum völligen Stillstand der Gasentwicklung. Die Reaktion verläuft streng monomolekular und läßt sich sehr präzise vermessen.

Wir fanden gemäß $K = \alpha \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ bzw. $E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}}$

für Azo-isobuttersäurenitril in Nitrobenzol:

$K_{100} = 0{,}135$ $\quad K_{80} = 0{,}01195\ (Min^{-1})$ $\quad E = 31{,}1$ $\quad \alpha = 2{,}5 \times 10^{17}$
$\tau_{100} = 5{,}2$ Min. $\quad \tau_{80} = 57{,}8$ Min.

für Azo-isobuttersäure-dimethylester in Nitrobenzol:

$K_{100} = 0{,}104$ $\quad K_{80} = 0{,}00964\ (Min^{-1})$ $\quad E = 30{,}9$ $\quad \alpha = 1{,}2 \times 10^{17}$
$\tau_{100} = 6{,}63$ Min. $\quad \tau_{80} = 71{,}5$ Min.

(τ = Halbwertszeit)

---

[6]) K. Ziegler, Kunststoffe 39, 45 (1949); Angew. Chem. 61, 178 (1949) (vgl. besonders auch Anmerk. 56); Lewis und Matheson, Am. Soc. 71, 747 (1949); L. P. Kuhn, Chem. Engng. News 26, 3197 (1948), ref. in Chemie-Ingenieur-Technik 21, 154, (1949). — Nach dem Zusammenschreiben dieser Arbeit erschien auch noch eine Publikation von Overberger, O'Shaughnessy und Shalit, Am. Soc. 71, 2621 (1949), die aber nichts wesentlich Neues bringt.

[7]) K. Ziegler, Brennstoffchemie 30. 182 (1949).

[8]) J. org. Chem. 14, 248 (1949).

[9]) A. 551, 150 (1942).

Diese Zerfallskonstanten sind ähnlich wie die anderer echter monomolekularer Prozesse[10]) vom Lösungsmittel kaum abhängig, wie folgende in absichtlich sehr verschiedenartig ausgewählten Lösungsmitteln erhaltene Zahlen beweisen.

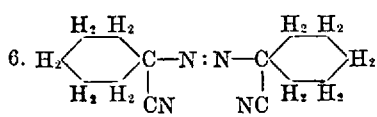
Tab. 1.

Azo-isobuttersäure-dimethylester bei 80° in	100 K(Min^{-1})	τ (Min.)
Nitrobenzol	0,97	71
o-Dichlorbenzol	0,87	79
Oxalsäurediäthylester	0,92	75
Collidin	1,01	68,5
Undecan	0,63	110
Glycol	0,75	92

Lewis und Matheson[6]) haben beim zugehörigen Nitril in 5 anderen Lösungsmitteln die gleiche Feststellung gemacht und in ähnlicher Richtung bewegen sich die Befunde von Overberger, O. Shaughnessy und Shalit[6]).

Auch die Variation der Konstitution der Azokörper hat nur einen geringfügigen Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeiten, wenigstens soweit man sich auf gewisse leicht realisierbare Abwandlungen der Grundmoleküle beschränkt. Die folgende Tabelle zeigt dies:

Tab. 2. Verschiedene Azoverbindungen in Nitrobenzol bei 80° bzw. 100°

	80°		100°		E
	100 K	(Min.)	100 K	(Min.)	
1. Azo-isobuttersäurenitril	1,195	57,8	13,5	5,07	31,6
2. Azo-isobuttersäure-dimethylester	0,97	71,2	10,4	6,63	30,9
3. Azo-isobuttersäure-diäthylester	0,945	73,2	—	—	—
4. $(C_2H_5)\underset{\underset{CN}{|}}{C}\cdot N:N\cdot\underset{\underset{CN}{|}}{C}(C_2H_5)_2$	0,503	137,5	6,51	10,6	34,2
5. $(C_3H_7)_2\underset{\underset{CN}{|}}{C}\cdot N:N\cdot\underset{\underset{CN}{|}}{C}(C_3H_7)_2$	1,54	45	16,4	4,2	30,8
6. 	—	—	0,69	100	—

[10]) Vgl. Eyring und Daniels, Am. Soc. 52, 1472 (1930); K. Ziegler und Mitarb.; A. 504, 140 (1933); A. 551, 153 (1942).

Bei Nr. 2—6 haben die Messungen nur orientierenden Charakter. Die einzige stärkere Abweichung tritt beim Cyclohexan-derivat 6 auf, das etwa 20mal langsamer zerfällt als Azo-isobuttersäurenitril. Die Verschiedenheit würde, bei gleicher „Aktionskonstante" α, bereits durch ein mehr an Akt. Energie von etwas mehr als 2 Cal. bedingt sein können, oder dies α wäre bei gleichem E um den Faktor 20 größer, etwa statt $2{,}5 \times 10^{17}$ 5×10^{18}. Es schien uns zunächst nicht weiter wichtig, diese Werte im einzelnen festzulegen.

Nur eines möchten wir bemerken: Lewis und Matheson[8]), die kürzlich Ergebnisse ähnlicher Messungen publizierten, fanden für diese Substanz K_{80} = 0,000282 und E = 39,9. Der E-Wert ist u. E. um mindestens 5—6 Cal. zu hoch. Das zugehörige α müßte bei 10^{21}—10^{22} liegen, eine völlig analogielose Größenordnung. Die höchsten bisher nachgewiesenen α-Werte (bei labilen Äthanen) erreichen in keinem Fall auch nur 10^{20}.

Wir wollten nun gern Sicheres auch über die bei tiefen Temperaturen, möglichst bis 0° herunter, gültigen Werte der Zerfallskonstanten wissen. Man kann diese natürlich unter Zuhilfenahme von E und K_{80} oder K_{100} nach der Arrhenius-Gleichung *berechnen*. Allein schon eine Änderung von 1 Cal. im Wert der AE macht sich bei der Ausrechnung von K_0 bereits bemerkbar, so daß die Extrapolation über einen so großen Bereich hinweg jedenfalls sehr unsicher würde, von der Möglichkeit systematischer Abweichungen von der Arrhenius-Gleichung bei großen Temperaturdifferenzen ganz zu schweigen. So schien es uns der Mühe wert, die direkte Messung der bei 0° und Zimmertemperatur sehr langsamen Zerfallsprozesse — die Halbwertszeiten waren bei 0° auf 50—100 Jahre zu schätzen — zu versuchen. Möglich mußte das sein, wenn man den pro Stunde, Tag, Woche oder Monat in einer größeren bekannten Substanzmenge freiwerdenden Stickstoff maß. Die von einem Mol stündlich erzeugte Gasmenge ist bei einer Halbwertszeit von

1 Jahr	1,77	ccm
10 Jahren	0,177	ccm
100 Jahren	0,0177	ccm.

Bei $^1/_{10}$ Mol Substanz, einer noch ganz handlichen Menge, gelten die gleichen Zahlen für eine Periode von 10 Stunden. Gasentwicklungen dieser Größenordnung nachzuweisen und zu messen, dürfte nicht allzu schwierig sein.

Wir haben hierfür zwei verschiedene Methoden angewandt.

1. Die Messung der Druckänderung, die eine bekannte Menge Azoverbindung in einer hochevakuierten Apparatur in einer bekannten Zeit verursacht. Das Verfahren ist mannigfachen Störungen ausgesetzt, z. B. durch den Dampfdruck der Azokörper selbst und ihrer Zersetzungsprodukte. Es liefert zwar auch bei Anwendung ziemlich kleiner Substanzmengen (von etwa 1 g) ohne Schwierigkeiten Anhaltspunkte für die richtige Größenordnung, konnte aber noch nicht zu größerer Präzision entwickelt werden und wird daher hier nicht näher besprochen.

2. Die direkte Messung des aus größeren Substanzproben abgespaltenen Stickstoffs durch ein Verdrängungsverfahren nach Art der Dumas-Methode[11]). Versuche dieser Art haben wir mit Erfolg bei 30, 20, 10 und 0° ausgeführt, bis —10° erscheinen sie uns in Zukunft noch möglich. Auch hier wurde vorläufig noch mehr auf ein handliches, schnell ausführbares Verfahren und weniger auf äußerste Präzision gesehen. Wir besprechen zunächst Versuche bei 30° mit *Azo-isobuttersäure-dimethylester* in Collidin. Dieses Medium wurde gewählt, weil es den Ester wie auch das entsprechende Nitril bei den in Betracht kommenden Temperaturen gut löst und keinen sehr hohen Dampfdruck hat.

Bei der 1. Versuchsserie wurden $^1/_{50}$ Mol Substanz vor der Spülung mit CO_2 nacheinander 18; 23,5 und 50 Stunden stehengelassen. Es entwickelten sich (korr.) 2,66; 3,61 und 6,85 ccm N_2 oder 7,38; 7,58 und 6,86 ccm pro Mol und Stunde. Das entspricht den Zerfallskonstanten 100 K (Tag^{-1}) 0,79; 0,81 und 0,73 und den Halbwertszeiten (τ) 87,4; 85,2 und 94 Tage. Beim letzten Versuch ist vermutlich etwas Stickstoff verlorengegangen.

Bei der 2. Versuchsserie wurde die N_2-Entwicklung von 0,1 Mol während 1 Stde. mit 0,751; 0,797; 0,775 ccm bzw. mit dem 10fachen Volumen für 1 Mol pro Stde. gemessen. Die Zerfallskonstanten sind:
100 K (Tag^{-1}) 0,807; 0,854; 0,824, die Halbwertszeiten (τ) 86; 81 und 84 Tage.

Die Mittelwerte aus den 5 ähnlichen Werten sind für 100 K 0,818. für τ_{30} 84,6 Tage.

Diese Versuche sind während der Wintermonate im diffusen Tageslicht im Innern eines Raumes angestellt worden. Zudem konnte in den undurchsichtigen Thermostaten nur durch eine relativ kleine Öffnung oben Licht einfallen. Es zeigte sich später, daß die Azokörper bereits von dem Tageslicht langsam photochemisch zersetzt werden können[12]). Die gleichen Versuche im Sommer absichtlich am Fenster und zum Teil im direkten Sonnenlicht ausgeführt, ergaben Halbwertszeiten von 30,1; 39,6; 43 und 72,6 Tagen.

Das Mittel einer Reihe von 9 völlig im Dunkeln angestellter weiterer Messungen (die ähnliche Streuungen aufwiesen wie die Zahlen oben) betrug für 100 K 0,79 und für $\tau_{30} = 87{,}3$ Tage. Danach scheinen die Zahlen oben tatsächlich etwas durch einen Lichteinfluß verfälscht. Es zeigte sich bei diesen Versuchen übrigens auch, daß Kupferpulver oder fein verteiltes Platin keinerlei beschleunigende Wirkung auf die Zersetzung der Azokörper ausüben[13]).

[11]) Der Vorschlag, die Messungen in dieser Weise zu machen, stammt von H. Wilms.

[12]) Vgl. Matheson, Auer, Bevilacqua und Hart, Am. Soc. 71, 2610 (1949). In dieser Arbeit wird das Azo-isobuttersäurenitril als Photosensibilisator für die Polymerisation des Vinylacetats gebraucht. — Auf die Lichtempfindlichkeit haben auch schon Lewis, und Matheson[6]) hingewiesen.

[13]) Diese Feststellung paßt zu den Befunden von Huisgen und Horeld (A. 562, 137, 151 [1949]), wonach eine Beschleunigung derartiger Zersetzungen durch Metalle gerade dann stattfindet, wenn der Mechanismus primär kein reiner Zerfall in Radikale ist.

Kombiniert man $\tau_{30} = 87{,}3$ Tage mit $\tau_{80} = 68{,}5$ Min., so ergibt sich $E = 31{,}9$, was sich nur um etwa 1 Cal. vom $E_{100/80} = 30{,}9$ unterscheidet. Diese in Anbetracht des noch etwas behelfsmäßigen Charakters unserer Messungen gute Übereinstimmung zeigt, daß die nach ganz verschiedenen Methoden und in ganz verschiedenen Temperaturgebieten festgestellten Werte in sich widerspruchslos und damit sicher wenigstens annähernd richtig sind. Die Halbwertszeit $\tau_{30} = 87{,}3$ Tage halten wir für um höchstens einige wenige Tage unsicher.

Auch bei 20° wurden Messungen im Dunkeln und bei geringfügigem Zutritt von diffusem Tageslicht (im Winter) gemacht. Die erste Versuchsserie sei hier etwas ausführlicher wiedergegeben:

0,1 Mol Azoisobuttersäure-dimethylester in Collidin bei 20°.

Vers. Dauer (Stdn.)	18	18	21,67	18,67	18,16
ccm N_2 (red.)	2,20	2,30	2,47	2,39	2,34
ccm N_2 pro Mol u. Stde.	1,235	1,26	1,27	1,283	1,29
1000 K (Tag^{-1})	1,325	1,35	1,36	1,375	1,38
τ (Tage)	522	512	509	503	502

Mittel: 1000 K = 1,36 τ_{20} = 509 Tage

4 Versuche bei geringem Lichtzutritt lieferten entsprechend 1000 K = 1,46 und $\tau = 474$ Tage. Die Abweichung um etwa 10% liegt in der richtigen Richtung.

Zur Kontrolle kombiniert man $\tau_{20} = 509$ Tage mit $\tau_{30} = 87{,}5$ Tage und erhält aus dem Temp. Koeffizienten 5,83 $E_{30/20} = 31$ Cal, womit das $\tau_{20} = 509$ Tage wieder bis auf eine Unsicherheit von einigen wenigen Tagen genau bestimmt sein dürfte.

Die Versuche bei noch tieferen Temperaturen dauern sehr lange: Die bei +10° etwa 3—5 Tage, die bei 0° 20—70 Tage. Sie wurden zu einer Zeit angestellt, als der Lichteinfluß noch nicht richtig erkannt war und konnten im Rahmen dieser Arbeit später nicht mehr wiederholt werden. Immerhin wurden sie alle in den Wintermonaten angestellt und bei den 0°-Versuchen, die im versilberten Dewar-Becher in Eis standen und oben noch isoliert abgedeckt waren, war das Licht praktisch ausgeschlossen. Die 10°-Versuche fanden in einem Kellerraum statt, der Thermostat war undurchsichtig und hatte nur eine geringe freie Öffnung nach oben. Trotzdem weichen die Ergebnisse etwas von der vorgezeichneten Linie ab, und zwar die 10°-Versuche mehr als die Messungen bei 0°. Wir fanden $\tau_{10} = 8{,}03$ Jahre. Der Temperaturkoeffizient gegenüber $\tau_{20} = 509$ Tage = 1,39 Jahre ist 5,78 (d. h. $E_{20/10} = 28{,}9$), während er für ein E = 31 — 32 Cal. bei 6,64—7,08 liegen sollte. Die richtige Halbwertszeit muß zwischen 9 und 10 Jahren liegen. Bei 0° maßen wir $\tau_0 = 54{,}0$; 54,1; 46,8; 41 und 47,2 Jahre. Nach Lage der Dinge sind hier die höchsten Werte die wahrscheinlichsten. Der Temperaturkoeffizient dieser Werte

gegenüber τ_{10} ist 6,75 (d. h. $E_{10/0} = 29{,}2$ Cal.). Das ist zwar ein recht hoher Wert für einen solchen Koeffizienten. Er sollte aber (für E = 31 bis 32 Cal.) noch höher bei etwa 7,6—8,1 liegen. Mit dem sicheren Wert von $\tau_{20} = 1{,}4$ Jahre kombiniert, wird $E_{20/0} = 29$ Cal., woraus wir schließen, daß die 0°-Versuche bei ihrer langen Dauer doch gelegentlich etwas durch schwache Lichteinwirkungen gelitten haben. Der richtige Wert dürfte bei $\tau_0 = 67$—70 Jahren liegen. Die direkte Messung hat sich dem auf etwa 20—25% angenähert und, da die Natur der Störung bekannt ist, wird es in Zukunft leicht sein, dem wahren Wert durch direkte Messung beliebig nahe zu kommen.

Anschließend an diese Untersuchung des Esters haben wir entsprechend das *Nitril* bei +30° und 20° in Nitrobenzol gemessen:

100 $K_{30} = 1{,}31$ (Tag^{-1}); $\tau_{30} = 53$ Tage; 100 $K_{20} = 0{,}208$, $\tau_{20} = 337$ Tage, Temperaturkoeffizient 6,41, E = 32,7. Das E ist wohl um 1—1,5 Cal. zu groß, was auf kleine Fehler bei einer der zwei Messungen oder bei beiden hinweist. Daß die Größenordnung der τ bis auf einige Tage stimmen muß, erkennt man durch Kombination der τ_{30} und τ_{20} mit dem weiter oben angegebenen Wert von $\tau_{80} = 57{,}8$ Min. zu $E_{80/30} = 30{,}4$, $E_{80/20} = 30{,}7$ und entsprechend $E_{100/30} = 31$, $E_{100/20} = 30{,}6$, denn diese Zahlen sind praktisch identisch mit dem manometisch abgeleiteten $E_{100/80} = 31{,}6$.

Die Arrhenius-Gleichung stimmt in allen diesen Messungen über einen Temperaturbereich von 80—100° hinweg zum mindesten mit bemerkenswerter Annäherung. Ob eine Temperaturabhängigkeit der E im Bereich der Zehntel Cal. vorhanden ist, läßt sich auf Grund der bisher erreichten Genauigkeit allerdings noch nicht feststellen. Jedenfalls sind unsere Azokörper sicher geeignete Objekte, um — bei entsprechender Erhöhung der Meßgenauigkeit — diese Frage, die zu Überlegungen E. Hückels[14]) in Beziehung steht, einmal zu prüfen.

Die im Verlauf unserer Untersuchungen festgestellten Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit, die sich um 6 herum bewegen und in einem Fall 7 fast erreichen, gehören zu den höchsten bisher je nachgewiesenen. Wir möchten bemerken, daß dieses nicht an einer besonderen Eigentümlichkeit des studierten Zerfallsprozesses liegt, sondern lediglich dadurch bedingt ist, daß es hier dank besonders glücklicher Umstände möglich war, noch unmittelbar messend in ein Gebiet geringer Reaktionsgeschwindigkeiten vorzudringen, in dem normal die organisch-chemische Methodik versagt. Die Besonderheit ist also nicht, daß hier derartige Koeffizienten auftreten, sondern daß die Reaktion, die mit E = 31 Cal. und einem Temperaturkoeffizienten von 3,2 (pro 10°) im Temperaturgebiet ihres raschen, unmittelbar augenfälligen Verlaufs zwischen 80 und 100° gar nichts besonderes an sich hat, sich noch in einem rund 100° niedriger liegenden Gebiet hat direkt vermessen

[14]) Z. f. Physik 83, 648 (1933).

lassen. Aus der Arrhenius-Gleichung ergibt sich unmittelbar, daß die Koeffizienten sehr rasch ansteigen, je tiefer man mit der Temperatur heruntergeht. Unsere Azoverbindungen müßten zwischen 0° und —10° bereits Koeffizienten von rund 9 haben, und es erscheint uns nicht unmöglich, bis —10°, also bis zu Halbwertszeiten von 600—700 Jahren, noch unmittelbar messend vorzudringen. Der Effekt ist von der Größenordnung 0,1 ccm N_2 pro Tag und Mol Substanz. Damit wären Temperaturkoeffizienten von bis zu 9 auch realisierbar.

Hiervon abgesehen, ist durch unsere Versuche jetzt die Radikal-Bildungsgeschwindigkeit aus Azo-isobuttersäurenitril und -dimethylester für jede beliebige Temperatur leicht anzugeben. Auch die Extrapolation unter 0° ist recht sicher, da sie nicht mehr aus dem schmalen Bereich von 100—80° über ein großes nicht vermessenes Gebiet hinweg vorzunehmen ist. Bei der hohen Empfindlichkeit, mit der manche durch Radikale katalysierte Kettenreaktionen auf Radikal-Spuren anspringen, kann das, wenigstens für die wissenschaftliche Erforschung der Erscheinungen, wichtig werden. Auf eine bildliche Wiedergabe des $\frac{1}{T}$ — log K-Diagramms, das man für die Intra- und Extrapolation zweckmäßig benutzt, sei hier verzichtet.

Beschreibung der Versuche

Azo-isobuttersäurenitril und Chloranil: Tetrachlorhydrochinon-bis-(2-cyanisopropyläther) (VI) (Deparade)

Man löste 10 g Chloranil in 200 ccm Chlorbenzol und ließ diese Lösung unter Durchleiten von Stickstoff unter Rückfluß kochen. Anschließend wurde Azo-isobuttersäurenitril in kleinen Portionen von 0,5—1 g eingetragen, wobei man jedesmal wartete, bis die Stickstoff-Entwicklung der letzten Probe beendet war. Das wurde so lange fortgesetzt, bis sich eine herausgenommene Probe der Reaktionsmischung mit Dimethylanilin nicht mehr blau färbte. Dies war nach Zugabe von insgesamt 23,72 g Azo-isobuttersäurenitril der Fall, was knapp das Vierfache der Theorie ausmacht. Anschließend dampfte man das Chlorbenzol i. V. weg und erhitzte den verbliebenen Rückstand noch einige Stunden i. V. auf 56°. Es blieben so 27,4 g zurück. Dieser Rückstand wurde anschließend im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 75° sublimiert, wobei insgesamt 6,5 g Tetramethylbernsteinsäuredinitril in kristallisierter Form übergingen. Der nunmehr verbliebene Rückstand von 18,7 g wurde mit wenig Äthanol angerieben, darauf einige Zeit auf —20° gekühlt und dann abgesaugt. In dieser Weise erhielt man 11 g einer kristallisierten, neuen Substanz, die sich aus einer Mischung von Chlorbenzol und Methanol gut umlösen ließ. Man erhielt schöne lange Nadeln vom Schmp. 168°. Das ist zufällig der gleiche Schmp., wie ihn das Tetramethyl-bernsteinsäurenitril zeigt, in Mischung mit diesem schmilzt jedoch die neue Substanz bei 129°.

$C_{14}H_{12}O_2N_2Cl_4$ Ber. N = 7,34; Cl = 37,1 M = 382.
Gef. » = 7,34; » = 37,10 » = 371.

Reaktionskinetische Versuche (Meye)

Manometrisch bei 80—100°: Die Methodik ergibt sich aus der für die O_2-Absorption von labilen Äthanen von Ziegler, Seib, Knoevenagel, Herte und Andreas[9]) gegebenen Beschreibung von selbst. Da man die Substanz während der Anheizperiode nicht schon in das Reaktionsgefäß einbringen kann, benutzten wir Gefäße ähnlich den früher beschriebenen[15]), ohne die dort vorgesehenen Stäbe (St.) zum Halten der Proben. Der lange schmale Hals des Gefäßes ragte oben aus der Temperierflüssigkeit heraus und war hier mit einem Schliff verschlossen. Lösungsmittel und Gefäße wurden vor der Messung mit CO_2 ausgespült, die Substanzprobe wurde zu Beginn der eigentlichen Messung unter Gegenleiten von CO_2 in einem kleinen Gläschen eingeworfen.

Für die Temperierung benutzten wir ein Thermostatenprinzip, das sich vielleicht generell für höhere Temperaturen eignet: Die Thermostatenflüssigkeit — 1,4-Butandiol — wurde in einem Doppelmantelgefäß durch eine geeignete Siedeflüssigkeit — Benzol, Wasser — geheizt. Solche Thermostaten sind sehr bequem, haben aber den Übelstand, für feinere Versuche in der Temperatureinstellung vom Barometerstand abhängig zu sein. Wir brachten daher die Siedeflüssigkeit unter einem Überdruck von etwa 10 mm Hg über dem höchstmöglichen Barometerstand und hielten diesen Druck durch eine Regeleinrichtung konstant. Diese bestand 1. aus einer Leitung für die Zufuhr eines ganz langsamen, über ein Feinreguliervenil eingestellten Stromes von Preßluft, 2. einem magnetisch zu öffnenden, aber zunächst verschlossenen feinen Loch in der Leitung, 3. einem an einem Schenkel an diese Leitung seitlich angeschlossenen Quecksilbermanometer mit elektrischer Kontakteinrichtung, 4. einem Ausgleichsgefäß von etwa 1 Liter Inhalt, völlig eingebettet in einen großen Dewar-Becher mit Eis-Wasser-Brei, durch ein kapillares Rohr mit dem anderen Schenkel des Manometers verbunden.

Beim Anstellen der Druckluft steigt der Druck bis zu einer bestimmten Höhe, die man durch Verschiebung des elektrischen Kontaktes variieren kann. Dann tritt Stromschluß und Öffnung des magnetischen Ventils ein. Der Druck sinkt und das Ventil schließt wieder. Das Spiel wiederholt sich in rascher Folge und gestattet mühelos, den Überdruck auf etwa $\pm$ 0,1 mm konstant zu halten, und zwar gegenüber dem Atmosphärendruck, der im Augenblick der Zusammenstellung der Vorrichtung herrschte. Der Siedepunkt blieb auf $\pm$ 0,025° über viele Tage hinweg konstant. Diese einfache Vorrichtung hat den Vorteil, daß man mit ihr gleichzeitig eine ganze Reihe von Siedethermostaten mit verschiedenen Flüssigkeiten konstant halten kann. Die einzige Wartung, die sie braucht, ist die sorgfältige Ergänzung des Eisvorrats um das Ausgleichsgefäß. Natürlich könnte man hier auch einen normalen, etwa auf 20° gehaltenen Thermostaten benutzen. Die erreichten Temperaturen liegen 1—2° über den gewöhnlichen Siedepunkten. Bei Benzol z. B. bei etwa 81°, bei Wasser bei 100,5°. Die im allgemeinen Teil angegebenen 80- und 100°-Konstanten sind — bei genau bekannten Temperaturkoeffizienten — durch eine kleine Korrekturrechnung aus Messungen bei um weniges anderen Temperaturen abgeleitet.

Versuche bei 30, 20, 10 und 0°. Die Reaktionsgefäße waren kleine Waschflaschen mit Glasfritten-Gaseinleitungsrohren, durch 2 kapillare Dreiweghähne an den kapillaren Ein- und Ausgangsrohren absperrbar. Die beiden 3. Röhrenenden der Dreiweghähne waren zu einer Brücke um das System herum verschmolzen. Als Generatoren für CO_2 dienten Thermosflaschen von 500 bis 750 ccm Inhalt, mit Trockeneis gefüllt und in der von Hershberg und Wellwood[16]) angegebenen und von Zimmermann[17]) modifizierten Weise mit Überdruckventil

[15]) s. [9]) S. 172, Fig 3.
[16]) Ind. Engng. Chem., Anal. Edit. 9, 303 (1937).
[17]) FIAT Review of German Science, Präp. Org. Chemie, II, 247.

und Gasentnahme-Rohr armiert. Die Vorrichtung arbeitete nach 12stündigem Stehen mit einem Blindwert von etwa 0,1 ccm pro 1000—2000 ccm entnommenen Kohlendioxyds. Dies war gleichzeitig etwa die stündliche Leistung, die für einige Tage anhielt. Verwandte Schlauchverbindungen waren i. V. mit Paraffinum liquidum behandelt und wieder ausgewischt, längere Schlauchstücke waren vermieden. Mit einem Schliff am Verschluß des Trockeneis-Dewars statt eines Gummistopfens könnte man den Blindwert sicher noch stärker herunterdrücken, da der Blindwert ganz offensichtlich stark von der zum Inneren der Apparatur hin freien Gummioberfläche abhängt.

Die in den Versuchsgefäßen hergestellten Lösungen — im allgemeinen verwandten wir 75 ccm Lösungsmittel bei 50 ccm freiem Gasraum — wurden zunächst bei der gewünschten Versuchstemperatur so lange mit CO_2 behandelt, bis die stündlich bei möglichst gleich gehaltenem CO_2-Strom ins Azotometer gespülte Gasmenge konstant geworden war. Bei tiefen Temperaturen — 0° — erhält man hierbei praktisch den „Blindwert", der jederzeit bei Überbrückung des Reaktionsgefäßes festgestellt werden kann und der später bei der Auswertung berücksichtigt wird. Bei höheren Temperaturen macht sich natürlich schon die Gasentwicklung bemerkbar. Bei 30° und Substanzmengen von 0,1 Mol mißt man im dauernd angestellten CO_2-Strom und bestimmt allstündlich das Stickstoffvolum. Es ist leicht einzusehen, daß man hierbei — konstanten N_2-Strom vorausgesetzt — korrekte Werte erhalten muß, wobei die Fehlermöglichkeiten einerseits mit der Menge des Spülgases ab-, aber schließlich wegen Erhöhung der Blindkorrektur (die bis zu 10% des Stickstoffvolums ausmachen konnte) wieder zunehmen.

Bei tieferen Temperaturen sowie bei 30° und $^1/_{50}$ Mol Substanz schließt man, wenn die stündliche N_2-Entwicklung konstant geworden ist, die Hähne und läßt die Gefäße die gewünschte Zeit im Thermostaten stehen. Dann gibt man CO_2 zunächst über die Brücke ins Azotometer und leitet schließlich wieder so lange CO_2 durch die Lösung, bis die stündlich übergetriebene Gasmenge konstant und (möglichst) gleich der vor Versuchsbeginn ist. Die Zeit zählt vom ersten Verschließen der Hähne bis zum Abbrechen des CO_2-Durchleitens. Die nächste Messung kann dann gleich beginnen.

Die Abnahmen an Substanz betrugen auch bei den längsten Versuchsserien höchstens 2%, weshalb man stets von der Annahme konstanter Substanzmengen ausgehen konnte.

Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs XXIV:

Einige Versuche über Polymerisations-Erregung durch Radikale

Von *K. Ziegler, W. Deparade* und *Helga Kühlhorn*[1])

(Mit 4 Figuren im Text)

In den vorangehenden Arbeiten ist mehrfach von der Polymerisations-Erregung durch Radikale die Rede gewesen. Wir haben in der letzten Zeit mit einer Reihe uns seit langem geläufiger und neu erschlossener Radikalbildner diesen Vorgang unter verschiedenen Gesichtspunkten studiert und geben im Nachstehenden einige der erzielten Resultate bekannt.

[1]) Aus der Dissertation von Helga Kühlhorn, „Polymerisations-Erregung durch markierte Radikale", T. H. Aachen, 1949. — Der Anteil von H. Kühlhorn an der vorliegenden Arbeit ergibt sich aus dem Thema der Dissertation weiter unten von selbst.

Ausgangspunkt unserer Versuche war ursprünglich der Wunsch, das Studium von Polymerisations-Prozessen auszunützen für die Bestimmung oder wenigstens den Vergleich der Zerfallskonstanten sehr langsam zerfallender Radikalbildner[2]). Dieses Ziel ist bisher nicht erreicht worden. Seine Verwirklichung würde eine konstante oder mathematisch einfache Relation zwischen den Mengen des primär entwickelten Radikals und des entstandenen Polymerisats auch unter verschiedenartigen Bedingungen zur Voraussetzung haben, was sich bisher auch mit Kunstgriffen nicht hat verwirklichen lassen. Dagegen lieferte unsere Untersuchung Anhaltspunkte zur Abschätzung der bei Radikalanregung möglichen reaktionskinetischen Kettenlängen. Sie hat weiter unsere Kenntnis der sogenannten „Kettenübertragung" vermehrt. Sie hat außerdem den Beweis erbracht, daß die Polymerisations-Erregung als sehr empfindlicher *qualitativer* Nachweis von Radikal-Dissoziation zu werten ist.

Als Testobjekte verwandten wir verschiedene Vinylkörper. Acrylsäurenitril hat uns auf Grund des Umstands gute Dienste geleistet, daß sein Polymeres im Monomeren völlig unlöslich ist und die beginnende Polymerisation daher leicht an der einsetzenden Trübung erkannt werden kann. Auch ist die Resistenz des sorgfältig gereinigten und vor fremden Einflüssen geschützten Nitrils gegen Spontanpolymerisation bis zu Temperaturen von 100° hinauf bemerkenswert gut. Zudem ist hier die Isolierung des Polymeren durch Abfiltrieren sehr einfach, auch die Reinigung von Begleitsubstanzen durch erschöpfendes Extrahieren. Aber auch Acrylester, Methacrylester und Styrol wurden in einzelnen Fällen mit Vorteil verwandt.

Polymerisations-Verlauf, reaktionskinetische Kettenlängen

Ein erster, noch grober Nachweis der Radikal-Dissoziation des Tetrapropyl- und Tetrabutyl-diphenyläthans ließ sich in folgender Weise führen: Erhitzt man frisch destilliertes Acrylnitril, mit 1% eines solchen Äthans versetzt, unter Stickstoff in einem Autoklaven, so schießt die Innentemperatur, kurz nachdem 100° erreicht sind, plötzlich auf etwa 180° hinauf, während in Vergleichsversuchen ohne Äthan ähnliche Effekte auch nach Stunden nicht beobachtet werden. Nach dem Erkalten findet man im Autoklaven ein durch den ungezügelten Reaktionsverlauf dunkel gefärbtes, zusammengebacktes und poröses Polymerisat (Azoisobuttersäurenitril usw. wirken ganz ähnlich). Eine i. V. unter Luftabschluß mit etwa 10 ccm Acrylnitril + 2 mg Tetrabutyl-diphenyläthan (~0,2%!) gefüllte Glasampulle wurde nach 10 Minuten langem Erhitzen auf 132° durch die schließlich explosionsartig entartende Polymerisation

[2]) Die Ausnutzung der Polymerisationsprozesse zum Studium radikalchemischer Probleme hat zuerst G. V. Schulz, Z. El. Chem. 47, 265, 273 (1941), erwogen.

gesprengt. Ähnlichen Erscheinungen begegneten wir später häufig auch bei viel niedrigeren Temperaturen. So zeigte eine Lösung von 100 mg Tetrabutyl-diphenyläthan in 20 ccm reinstem Acrylnitril bei völligem Luftausschluß bei 61° nach 3 Min. die erste wahrnehmbare Trübung, nach 15 Min. war die Lösung undurchsichtig, nach 30 Min. recht dick, nach 65 Min. ging die Reaktion ohne Zersprengung der Ampulle unter „Hochgehen" des polymerisierten Inhalts durch. Die Temperatur stieg dabei innen spontan auf sicher über 70°. Die während der isothermen Periode von etwa 60 Min. insgesamt entwickelte Radikalmenge kann nicht mehr als etwa 10—25 γ betragen haben (aus $K_{110°} = 4 \times 10^{-3}$ Min.$^{-1}$, E = 34—38 Cal. und der eingesetzten Äthanmenge berechnet). Schätzt man den Anteil des in dieser Zeit gebildeten Polymerisats auf 6—7 g (was nach vielen späteren Erfahrungen etwa stimmen dürfte), so kommt man auf die Größenordnung von 10^6 Molekülen polymerisierten Acrylnitrils pro Molekül primär entstandenen Radikals.

Bereits aus dieser rohen Abschätzung wird ein Leitgedanke unserer Untersuchung klar: Arbeitet man, was bisher unseres Wissens systematisch noch nicht geschehen ist, mit Polymerisations-Erregern von genau bekannter Zerfalls-, d. h. Radikal-Bildungsgeschwindigkeit, so sind aus der Menge des entstandenen Polymerisats sofort Aussagen über die Mindestlänge der reaktionskinetischen Kette möglich. Über die *Mindestlänge*, weil von vornherein nicht gesagt werden kann, ob jedes gebildete Radikal im Durchschnitt auch eine Reaktionskette auslöst. Es könnte ja sein, daß auch Rückassoziationen zweier Radikale stattfinden, ehe es zur Polymerisationsanregung gekommen ist. Bei Beachtung dieses Umstandes gewinnt das gerade zahlenmäßig überschlagene Beispiel noch an Eindruckskraft: Die reaktionskinetische Kettenlänge könnte danach allenfalls noch größer sein als 10^6, aber (abgesehen von der Ungenauigkeit der rohen Schätzung) sicher nicht kleiner! Tatsächlich haben wir bestimmte Anhaltspunkte dafür, daß — wenigstens bei einem sehr geringen Tempo der Radikal-Entwicklung — jedes Radikal auch eine Reaktionskette anregt; darauf kommen wir unten noch zurück.

Es bot Interesse, die tiefste Temperatur festzustellen, bei der Tetrabutyldiphenyläthan noch polymerisierende Wirkung ausübt. Sie liegt bei +10—20°. Denn im Hochvakuum abgeschmolzene Proben 1proz. Lösungen des Äthans in Acrylnitril blieben bei 0° beliebig lange völlig klar. Bei +20° dagegen tritt die erste leichte Trübung nach 3 Tagen auf, nach 4 Tagen ist die Trübung deutlich. Beim genauen Verfolgen des Effekts mit Hilfe der dilatometrischen (besser gesagt: kontraktometrischen) Messung — worauf unten zurückzukommen sein wird — stellt sich nach einer Periode langsam ansteigender Polymerisationsgeschwindigkeit schließlich ein konstanter Kontraktions-Effekt von 1,4 cmm pro Tag und 10 ccm Lösung entsprechend rund 4 mg polymeren Acrylnitrils pro Tag ein. Aus den oben für den Erreger gemachten Zahlenangaben

läßt sich die Halbwertszeit bei +20° zu 600—3000 Jahren schätzen. Die pro Tag gebildete Radikalmenge ist dann von der Größenordnung 0,3—0,06 γ und danach die reaktionskinetische (Mindest-)Kettenlänge ~50 000—250 000 Glieder.

Ähnlich bewirkten 50 mg des gleichen Äthans in 20 ccm reinsten Methacrylsäure-methylesters bei völligem Luftausschluß eine Kontraktion von 3,5 cmm/Tag = ≈16,0 mg/Tag = 0.160 M.Mol/Tag. Die täglich entwickelte Radikalmenge ist 0,16 — 0,03 γ/Tag = $\sim 8 \times 10^{-7} - 1{,}6 \times 10^{-7}$ M. Mol. Die reaktionskinetische Kettenlänge beträgt 200000 bis 1000000. Der Kontraktions-Effekt bleibt völlig gleich, wenn man derartige Versuche mit mehreren aufeinanderfolgenden Kristallisationen des Tetrabutyl-diphenyläthans ausführt. Verunreinigungen des Äthans sind somit sicher nicht für die Polymerisations-Erregung wesentlich.

Tetramethyl-diphenyläthan, dessen Zerfall makroskopisch erst ab etwa 220—230° nachweisbar ist, gab mit 100 mg in 20 ccm Methylacrylsäure-methylester eine Kontraktion von 0,5—0,6 cmm/Tag. Das entspricht genau dem Blindwert, den wir bei 20° zu 0,3—0,4 cmm pro Tag und 10 ccm des Esters feststellten. Acrylnitril bleibt mit dem gleichen Äthan bei +20° beliebig lange klar. Bei 100° scheint sich eine polymerisierende Wirkung gerade bemerklich zu machen, jedoch sind hier sichere Schlüsse nicht mehr möglich, da bei dieser Temperatur häufig auch Spontan-Polymerisation des Acrylnitrils eintritt.

Die Reihenfolge der Äthane nach ihrer katalytischen Wirksamkeit entspricht hiernach der Reihenfolge der thermischen Unbeständigkeit — was dadurch noch bestätigt wird, daß Tetra-cyclohexyl-diphenyläthan ($\tau_{30°}$ = 40 Min.) schon bei 0° und darunter stark polymerisierend wirkt — nur setzt die katalytische Wirksamkeit bei geeigneter Versuchsausführung um bis zu 100° früher ein als der unmittelbar beobachtbare thermische Zerfall. Zerfallsprozesse mit Halbwertszeiten von der Größenordnung einiger tausend Jahre werden in der eminenten Vergrößerung der Kettenreaktionen von 10^5—10^6 Gliedern ohne Schwierigkeit mit geringem Zeitaufwand qualitativ nachweisbar.

Die Angaben über die reaktionskinetischen Kettenlängen, die oben gemacht werden konnten, waren allerdings noch in ziemlich weiten Grenzen unsicher. Das kam aber lediglich daher, daß die Aktivierungsenergie des Tetrabutyl-diphenyläthans noch nicht genau genug hatte gemessen werden können und deshalb die Extrapolation von der gemessenen Zerfallskonstanten bei 111° auf die bei +20° gültige noch sehr unsicher war.

Zu wesentlich präziseren Aussagen kann man kommen, wenn man als Polymerisations-Erreger das Tetraphenyl-dimethyläthan benutzt. Denn dieses Äthan ist früher zwischen +90° und +60° sehr exakt vermessen worden, und seine AE ist mit 30 ± 0,5 Cal. recht genau

bekannt. Die folgenden Zahlen können als zuverlässig betrachtet werden, d. h. ihre Unsicherheit dürfte nicht größer als die geringe Streubreite solcher Messungen bei Variation des Lösungsmittels sein.

Tab. 1. Tetraphenyl-dimethyläthan, Halbwertszeiten und Zerfallskonstanten

t°	+ 30°	+ 20°	+ 10°	0°	— 10°	— 20°	— 30°
τ	3,5 T	19,5 T	123 T	874 T	7300 T	70 800 T	830 000 T
—	—	—	—	= 2,4 J	= 20 J	= 194 J	= 2280 J
K(Tag^{-1})	$2{,}0\times10^{-1}$	$3{,}5\times10^{-2}$	$5{,}6\times10^{-3}$	$7{,}9\times10^{-4}$	$9{,}6\times10^{-5}$	$9{,}8\times10^{-6}$	$6{,}3\times10^{-7}$

T = Tage

Auch dieses Äthan ist, obwohl seine Radikale zweifach aromatisch substituiert sind (die polymerisierende Wirkung des Triphenylmethyls ist gering), ein ausgezeichneter Polymerisations-Erreger. Die Wirkung des Äthans in Mengen von etwa 1% auf Acrylnitril u. a. ist bei 0° so stark, daß man der Substanz mit Sicherheit eine Wirksamkeit auch bis herunter zu —25°, wenn nicht —30°, zuschreiben darf, d. h. bis in das Gebiet der hier völlig gesicherten[3]) Halbwertszeiten von 1000 Jahren und mehr.

Arbeitet man mit diesem Erreger dagegen in der Nähe der Raumtemperatur, also im Bereich seines vergleichsweise *raschen* Zerfalls, so kann man die oben mit größeren Konzentrationen eines langsam zerfallenden Äthans überschläglich ermittelten Längen der Reaktionsketten durch Versuche mit geringen Mengen dieses Erregers nachkontrollieren, nur daß die Grundlage dieser Versuche jetzt wesentlich sicherer ist wegen der besseren Kenntnis der für diesen Zerfall charakteristischen Größen.

Wir haben in diesem Zusammenhang eine größere Zahl von Messungen der Brutto-Polymerisationsgeschwindigkeiten von Acrylnitril, Methacrylester, Styrol und anderen Vinylkörpern unter dem Einfluß wechselnder Äthanmengen durchgeführt, deren quantitative Auswertung im einzelnen zunächst zurückgestellt wurde, und von denen wir heute nur einen Teil bekanntgeben.

Das Verfahren, dessen wir uns hierbei bedienten, war, wie oben schon angedeutet, das der dilatometrischen (besser gesagt kontraktometrischen) Verfolgung der Polymerisation. Die Versuchslösungen wurden in besonders geformten, zunächst an eine Stock-Apparatur angeschmolzenen Dilatometern über Quecksilber im Hochvakuum hergestellt, die Polymerisation dann nach dem Abschmelzen von der Apparatur am Rückgang eines Quecksilberfadens in einer geeichten Kapillaren verfolgt. Praktisch das gleiche Verfahren haben G. V. Schulz und G. Harborth[4]) für ähnliche Versuche beschrieben. Wir selbst wußten, als wir

[3]) Daß die Extrapolation nach tiefen Temperaturen hin bei genauer Kenntnis der Zerfallskonstanten und Aktivierungswärmen richtig möglich ist, haben die Messungen der voranstehenden Arbeit gezeigt.

[4]) Angew. Chem. 59 (A) 90, (1947).

1945/46 unsere Anordnung entwickelten, von den sicher früheren Konstruktionen dieser Autoren nichts. Die weitgehende Übereinstimmung der schließlich verwandten Formen hat sich zwangsläufig aus der Gleichartigkeit der gestellten Aufgaben ergeben.

Die folgende Fig. 1 gibt das Verhalten des Methacrylsäure-methylesters bei +30° unter dem Einfluß wechselnder Mengen Tetraphenyldimethyläthan wieder. Der Gesamtverlauf der Polymerisation wurde lediglich bei den höchsten Erregerzugaben verfolgt, sonst begnügten wir uns mit der Aufnahme eines Teils der Polymerisationskurven. Es ist ersichtlich, daß die Wirksamkeit des Erregers mit dessen steigender Konzentration einer Grenze zustrebt, die bereits bei 25 mg pro 10 ccm Methacrylester, also einer Konzentration von 2,5%, annähernd erreicht ist. Die Kurven selbst sind den von G. V. Schulz und Harborth[5]) sowie E. Trommsdorf, H. Köhle und P. Lagally[6]) mit Benzoylperoxyd als Erreger erhaltenen ähnlich. Daß diese Grenze der Wirksamkeit überhaupt existiert, hängt damit zusammen, daß die Erreger-Radikale ja auch das Kettenwachstum sehr wirksam beenden können. Die Wirkungen des häufigeren Kettenstarts und -abbruchs heben sich in diesem Gebiet der Erreger-Konzentration gegenseitig gerade auf, und die Bruttogeschwindigkeit bleibt gleich (nicht natürlich der durchschnittliche Polymerisationsgrad!).

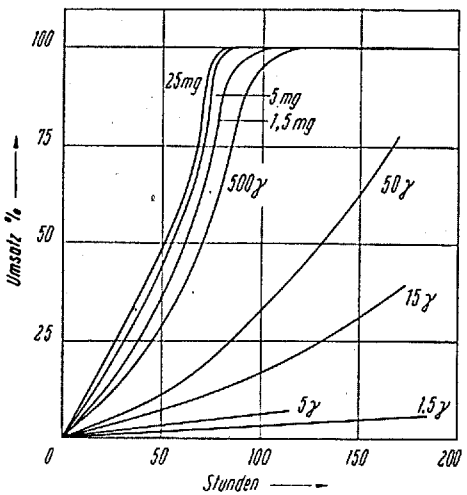


Fig. 1. Methacrylester, polymerisiert durch Tetraphenyl-dimethyläthan.

Was uns besonders interessierte, war die Grenze der nachweisbaren Erreger-Wirksamkeit. Hierbei treten folgende Schwierigkeiten auf: Es war von vornherein klar, daß wir die Grenze im Bereich der γ Erreger pro 10 ccm Methacrylsäure-ester zu suchen haben würden. Derart geringe Substanzmengen lassen sich unmittelbar nicht mehr sicher abwiegen. Lösungen wollten wir nicht verwenden, um kein fremdes Lösungsmittel in den Methacrylester einzuführen. Methacrylester selbst als Lösungsmittel bei dauernder Tiefkühlung kam nicht in Frage, da

[5]), [4]) und J. macromol. Chem. 1, 106 (1947).
[6]) J. macromol. Chem. 1, 169 (1948).

das bei den Abwäge-Operationen zu Schwierigkeiten geführt haben würde. So entschieden wir uns für die gleichmäßige Vermischung unseres Erregers mit einem indifferenten festen Material, was die Abwägung sehr erleichterte.

Natürlich mußte dieses Material selbst gegenüber dem Methacrylester ganz indifferent sein — eine Bedingung, die sich bei der Empfindlichkeit des Esters gar nicht so leicht erfüllen läßt. Das Material mußte auch — und das war schon schwerer zu entscheiden — indifferent sein in bezug auf eine mögliche Inhibierung der Polymerisation. Brauchbare Produkte erhielten wir, als wir reine *Tonerde* oder feines *Silicagel* mehrere Stunden lang bei 1300° totglühten, dann mit Salzsäure bis zum Verschwinden jeder Eisenreaktion auskochten, mit Wasser wuschen und schließlich nochmals mehrere Stunden auf 800° erhitzten. Die so behandelte Tonerde wirkte in einer Menge von 50 mg pro 10 ccm ganz schwach verzögernd auf die Spontan-Polymerisation des Methacrylesters, das Silicagel ganz leicht beschleunigend.

Eine weitere Schwierigkeit erwuchs aus dieser Spontan-Polymerisation des Methacrylesters selbst. Um mit Tetraphenyl-dimethyläthan in geringen Konzentrationen brauchbare Polymerisations-Geschwindigkeiten zu erhalten, wählt man als Versuchstemperatur zweckmäßig +30°. Unser Methacrylester blieb im Dilatometer über etwa 200 Stdn. hinweg völlig unverändert, dann setzte eine leichte Spontan-Polymerisation ein, die zwischen 400 und 700 Stdn. insgesamt 45 mg pro 10 ccm Ester (0,45%), d. h. 0,015‰ pro Stunde betrug. Mit 100 mg unseres SiO_2 setzte die Spontan-Polymerisation schon nach 100 Stdn. ein und erreichte dann die Geschwindigkeit von 0,017—0,02‰ pro Stunde. Mit 50 mg Al_2O_3 blieb die Spontan-Polymerisation bis 700 Stdn. überhaupt aus. Für die Dosierung kleiner Erregermengen arbeiteten wir mit Mischungen, die 0,1% Tetraphenyl-dimethyläthan enthielten.

Bei der Erregermenge 0,5 mg pro 10 ccm Ester macht es am Verlauf der Polymerisation absolut nichts aus, ob man mit oder ohne 100 mg unserer festen Verdünnungsmittel arbeitet. Hier kann man den Erreger noch unmittelbar abwiegen und dann in verschiedenen Versuchen ohne und mit Zugaben arbeiten. Bei 50 γ Erreger sind die Kurven für SiO_2- und Al_2O_3-Mischungen praktisch gleich. Wir haben dann meist mit SiO_2-Mischungen gearbeitet. Die Kurven lehren, daß bei 1,5 γ Erreger pro 10 ccm Ester noch (Anfangs-) Polymerisationsgeschwindigkeiten von 0,24 ‰ pro Stunde erreicht werden, d. h. 10mal mehr als die Spontanpolymerisation beträgt.

Bei 0,5 γ pro 10 ccm ist die Beschleunigung auch noch merklich. Jedoch ist offenbar die Grenze für Methacrylsäure-ester als Substrat erreicht. Das Verhältnis der Molekülzahlen Erreger : Substrat ist hier $1 : 6{,}8 \times 10^7$.

Versuche dieser Art, die in der Fig. 1 nicht mehr wiedergegeben sind, zeigen eine Besonderheit, die andeutungsweise auch schon beim Versuch mit 1,5 γ Erreger pro 10 ccm zu beobachten ist: Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt in den ersten Tagen ganz deutlich ab. Sie betrug z. B.

am	1.	2.	3.	4.	5.	6. Tag
‰ pro Stde.	0,11	0,11	0,072	0,074	0,065	0,052

und beim Versuch mit 1,5 γ pro 10 ccm

am	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7. Tag
‰ pro Stde.	0,30	0,27	0,25	0,24	0,24	0,21	0,21

Es kann sich hier eigentlich um nichts anderes handeln, als um eine Wirkung der zeitlichen Abnahme der Erregermengen. Die Halbwertszeit des Tetraphenyl-dimethyläthans ist bei +30° von der Größenordnung 3—4 Tage. Innerhalb von 5 bis 6 Tagen geht die Wirksamkeit des Erregers bei sehr kleinen Konzentrationen auf die Hälfte zurück. Der Unterschied ist von der Größenordnung der Streuung bei Variation der Lösungsmittel.

Das heißt zunächst, daß offenbar bei solchen extrem kleinen Erregerkonzentrationen Proportionalität zwischen diesen Konzentrationen und dem Bruttoumsatz besteht[7]). Bei höheren Konzentrationen ist das ja, wie besprochen und wie in Fig. 1 dargestellt, nicht der Fall. Das heißt aber auch weiter, daß bei diesen geringen Erreger-Konzentrationen jedes spontan durch Zerfall des Äthans gebildete Radikal offenbar auch eine Reaktionskette auslöst. Es ist in diesem Gebiet unmöglich, daß etwa (wie wir es für höhere Erreger-Konzentrationen für wahrscheinlich halten) die Polymerisations-Erregung aus dem Gleichgewicht $R—R \rightleftharpoons 2\,R$- heraus einsetzt. Ein solcher Mechanismus würde zwangsläufig den Erreger in der Lösung für eine viel längere Zeit konservieren, als er auf Grund seiner Zerfalls-Geschwindigkeit allein (bei jeweils momentaner Entfernung der Radikale) beständig sein könnte. Dann sind aber die aus derartigen Versuchen sich errechnenden reaktionskinetischen Kettenlängen nicht mehr Minimal-, sondern *wahre* Werte.

Die Zerfallskonstante des Äthans ($\tau = 3{,}5$ Tage) ist $K_{30} = 0{,}0082$ Stdn.$^{-1}$, d. h. es zerfällt pro Stde. 0,82% oder 0,0041 γ von den vorhandenen 0,5 γ = $0{,}0041/181 = 2{,}27 \times 10^{-5}\ \gamma$ Mol $= 2{,}27 \times 10^{-8}$ M. Mol. Es bilden sich stündlich 1,1 mg = 0,011 M. Mol Poly-methacrylester.

$$\text{Kettenlänge} = \frac{11 \times 10^{-3}}{2{,}27 \times 10^{-8}} = 4{,}85 \times 10^{5}.$$

Das ist genau dieselbe Größenordnung, wie sie sich aus den extremen Versuchen mit großen Mengen des Tetrabutyl-diphenyläthans bei 20° ergeben hatte ($2 \times 10^5 — 1 \times 10^6$).

[7]) Es wären also hier Bedingungen verwirklicht, wie sie G. V. Schulz, Z. El. Chem. 47, 266, Abs. 2, von unten, diskutiert hat.

Die Unbestimmtheit bei diesem Erreger kam daher, daß seine Aktivierungsenergie, die zur Extrapolation der Zerfallskonstanten von +111° auf 20° gebraucht wurde, nur in den Grenzen 34—38 Cal. bekannt war. Es ließe sich vertreten, jetzt die Argumentation umzudrehen und den Wert von 36,5 Cal., der zu dem Wert von 5×10^5 für die Kettenlänge der Reaktion führt, als bisher bestgesicherten zu bezeichnen.

Alle diese Versuche zeigen, wie ungeheuer empfindlich die Polymerisation auf freie organische Radikale anspricht. Die Grenze der Möglichkeit von „Spurenuntersuchungen" auf diesem Wege ist dabei nur durch die Größe der Spontan-Polymerisation des Substrats bedingt. Wir halten es für möglich, daß man mit Acrylsäurenitril noch eine Größenordnung weiter kommen kann. Derartige Versuche sind geplant.

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß die Zahl der pro entwickeltes Radikalmolekül polymerisierten Methacryl-estermoleküle in Anbetracht der durch Fig. 1 wiedergegebenen Verhältnisse mit steigender Erregerkonzentration kleiner werden muß. Diese Zahl wollen wir entsprechend unseren Ausführungen weiter oben als „Minimallänge" der reaktionskinetischen Ketten bezeichnen.

Die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse entsprechender Rechnungen für die ersten 24 Stdn. der Fig. 1 wieder.

Tab. 2. Minimallängen der reaktionskinetischen Ketten (KL) bei der Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters durch Tetraphenyl-dimethyläthan

a) Molarität des Erregers im Molgew. des Radikals (181).
b) Moleküle Methacrylester pro Molekül Erreger (Äthan).
c) Mole Radikale im l in 24 Stdn.
d) Mole Methacrylester polymerisiert in 24 Stdn.
e) d : c = Kettenlänge (KL).

Zeichen Fig. 1	a	b	c	d	e
—	$0{,}0_6 28$	$1 : 6{,}8 \times 10^7$	$0{,}0_7 50$	0,027	530.000*)
1,5 γ	$0{,}0_6 83$	$1 : 2{,}3 \times 10^7$	$0{,}0_6 15$	0,07	460.000
5 γ	$0{,}0_5 28$	$1 : 6{,}8 \times 10^6$	$0{,}0_6 50$	0,14	280.000
15 γ	$0{,}0_5 83$	$1 : 2{,}3 \times 10^6$	$0{,}0_5 15$	0,27	180.000
50 γ	$0{,}0_4 28$	$1 : 6{,}8 \times 10^5$	$0{,}0_5 50$	0,39	78.000
500 γ	$0{,}0_3 28$	$1 : 6{,}8 \times 10^4$	$0{,}0_4 50$	0,94	19.000
1,5 mg	$0{,}0_3 83$	$1 : 2{,}3 \times 10^4$	$0{,}0_3 15$	1,20	8.000
5 mg	$0{,}0_2 28$	$1 : 6{,}8 \times 10^3$	$0{,}0_3 50$	1,52	3.000
50 mg	$0{,}0_1 14$	$1 : 1{,}36 \times 10^3$	$0{,}0_2 25$	1,82	720

*) Die Tab. 2 wurde mit der Zerfallskonstanten 0,2 Tag^{-1}, d. h. mit 18,2% Zerfall pro Tag berechnet. Im Text wurde oben $K = 0{,}0082$ $Stdn.^{-1}$ benutzt. Beiden Rechenarten liegen aber die gleichen durchschnittlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten zugrunde. Daher im Text die etwas andere $KL = 4{,}85 \times 10^5$ für den gleichen Versuch.

Von unseren Versuchen mit anderen Vinylkörpern wollen wir heute lediglich einige Erfahrungen mit *Acryl-nitril* bekanntgeben. In unseren Dilatometern konnten wir die Polymerisation des Nitrils nur bis zu Umsätzen von etwa 60% verfolgen. Dann machte die Verstopfung des Geräts durch das feste Polymere den Versuchen ein Ende. G. V. Schulz und G. Harborth haben solche Erscheinungen durch eine besondere Formgebung der Dilatometer zu vermeiden versucht. Ob ihre Anordnung sich auch beim Acryl-nitril bewährt hat, geben sie nicht an. Wir selbst beabsichtigen, unsere Versuche am Acryl-nitril fortzusetzen, um einen Einblick in den Gesamtablauf seiner Polymerisation zu gewinnen. Bisher stellten wir lediglich fest, daß der Gang der Polymerisation nach einer Anfangsperiode langsamen Anstiegs vollkommen linear wird (Fig. 2). Es scheint uns nicht einfach ein Anfangsteil einer Kurve wie „25 mg" in Fig. 1 vorzuliegen, sondern wir vermuten, daß der geradlinige Verlauf über den größten Teil des Umsatzes hinweg erhalten bleibt.

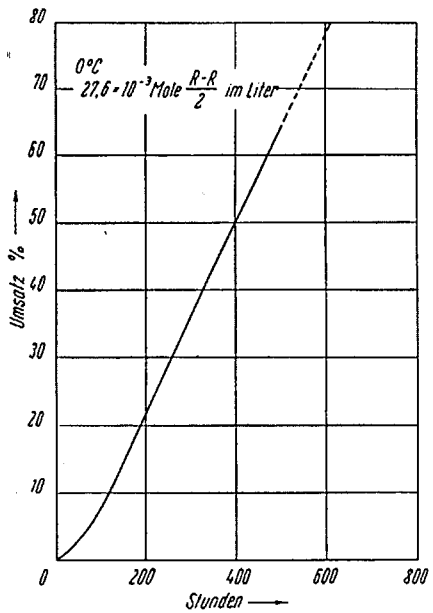


Fig. 2. Acryl-nitril, polymerisiert durch Tetraphenyl-dimethyläthan (R-R).

Beim Acryl-nitril fällt das Polymere völlig unlöslich aus. Der Zustand im Monomeren bleibt daher während des ganzen Prozesses völlig gleichartig bis auf den Umstand, daß die Konzentration des Erregers dauernd größer wird: Der lineare Verlauf bedeutet dann offenbar, daß eine bestimmte Menge Erreger pro Zeiteinheit stets dieselbe Menge Polymerisat erzeugt, unabhängig vom Volum des Acryl-nitrils, in dem er gelöst ist. Beim Methacryl-ester würde gemäß dem Zusammenrücken der Polymerisations-Kurven mit steigender Erreger-Konzentration, die pro Zeiteinheit gebildete Polymerisatmenge bei großen Erregermengen unabhängig von dieser Menge und nur von der verwandten Estermenge (und im übrigen von der Zeit bzw. dem schon erzielten Umsatz) abhängig sein.

Als wir unsere Schlußfolgerung beim Acryl-nitril prüften, stellten wir fest, daß sie *nicht* stimmt. Gleiche Erregermengen, in verschieden viel Acryl-nitril gelöst, gaben durchaus verschiedene Mengen Polymerisat pro

Zeiteinheit, wie folgende Übersicht erläutert, und zwar ist der Effekt einer bestimmten Menge Erreger um so größer, in je mehr Acrylnitril er gelöst ist.

Erreger in mg	Volum Acryl-nitril	mg Acryl-nitril pro Stde. polym.
15	18	186
15	9	137
15	4,5	93

(Versuchstemp. + 20°)

Es ist hiernach die Polymerisations-Geschwindigkeit bei a mg Erreger in ursprünglich 2 v ccm Acryl-nitril nach 50% Umsatz größer, als die Geschwindigkeit von a mg Erreger in v ccm Acryl-nitril bei geringem Umsatz nach Einsetzen der stationären Reaktionsperiode; bzw. allgemein geben a mg Erreger in nv ccm Acryl-nitril nach dem Umsatz $\frac{n-1}{n} \times 100\%$ einen größeren Effekt als die gleiche Menge Erreger in v ccm Acryl-nitril bei Beginn des linearen Kurventeils[8]).

Die pro Zeiteinheit gebildete Polymeren-Menge ist in diesen Versuchen somit abhängig von der Vorgeschichte der Dilatometerfüllung, sie ist bei Gegenwart von viel Polymerem größer, als wenn nur wenig Polymeres in der Lösung suspendiert ist. Das aus der Lösung ausgefallene Polymere ist nicht, wie wir ursprünglich vermuteten, indifferent, sondern katalysiert die Polymerisation. Wahrscheinlich wächst es selbst durch Angliederung von Acryl-nitril weiter. Hierauf deuten auch gewisse makroskopische Erscheinungen hin: Man kann vielfach beobachten, daß die Polymerisation des Acryl-nitrils auch bei Anregung durch labile Äthane von den zuerst zu Boden gesunkenen Anteilen des festen Polymeren her sich deutlich ausbreitet.

Der über einen Umsatz von bis zu 60% nachgewiesene und vermutlich auch darüber noch gewahrte lineare Verlauf der Brutto-Reaktion kommt hiernach offenbar dadurch zustande, daß sich zwei einander entgegengesetzte Einflüsse gerade kompensieren: Die mit der Verkleinerung der Menge des Monomeren verbundene Verlangsamung und die mit der Steigerung des Anteils an festem Polymeren bedingte Beschleunigung des Polymerisations-Verlaufs.

Wir teilen einstweilen nur diese Tatsachen mit und verzichten beim derzeitigen Stand der Versuche darauf, auch nur versuchsweise ein Bild vom Reaktions-Mechanismus im einzelnen zu entwerfen. Jedenfalls dürfte aus allen unseren Versuchen folgende Schlußfolgerung zu ziehen

[8]) Die Zahlen der Tab. lassen einen Zusammenhang Polym.$_1$: Polym.$_2$ = $\sqrt{v_1} : \sqrt{v_2}$ vermuten.

sein: So sicher, wie die Möglichkeit der Polymerisations-Erregung durch Radikale erwiesen ist und so unzweifelhaft richtig das grundsätzliche Bild des Radikalketten-Mechanismus

$$R— + n\,CH_2:\underset{\dot{X}}{CH} = R—(CH_2—\underset{\dot{X}}{CH})_n—$$

ist, so sicher ist es auch, daß diese primitive Reaktion, ergänzt durch die kettenabbrechenden Vorgänge:

$$R—(CH_2\cdot\underset{\dot{X}}{CH})_n— + R—(CH_2\cdot\underset{\dot{X}}{CH})_m— = R—(CH_2—\underset{\dot{X}}{CH})_{m+n}—R$$

und

$$R—(CH_2\cdot\underset{\dot{X}}{CH})_n— + R = R—(CH_2\cdot\underset{\dot{X}}{CH})_n—R,$$

allein nicht ausreicht, um alle Beobachtungen verständlich zu machen. Es ist hiernach zu beachten, daß wir die reaktionskinetische Länge der Kettenreaktion, auch soweit wir ihren wahren Zahlenwert zu kennen glauben, nicht etwa identifizieren mit einem n/2 eines Moleküls $R(CH_2\cdot\underset{\dot{X}}{CH})_nR$. Die reaktionskinetische Kettenlänge soll vielmehr ohne weitere spekulative Voraussetzungen nur andeuten, wieviel Moleküle des Monomeren im Durchschnitt für ein einzelnes primär entwickeltes Radikal in das Polymere übergehen. Die Notwendigkeit dieser Unterscheidung ist mit Rücksicht auf die Existenz sogenannter Übertragungsreaktionen vor allem von G. V. Schulz[9]) H. W. Melville[10]), Mayo[11]) u. a. theoretisch und experimentell klar herausgearbeitet worden, und wir selbst werden weiter unten auf diesen Punkt zurückkommen.

Wirkung von Inhibitoren

Zuvor wollen wir noch kurz einige Erfahrungen erwähnen, die wir mit der Beeinflussung der Radikal-Erregung durch Chloranil als Inhibitor gemacht haben: Die Wirkung des Tetraphenyl-dimethyläthans auf Acryl-nitril und Styrol — weiteres wurde nicht geprüft — kann durch ein wenig mehr als die ihm äquivalente Menge Chloranil vollständig aufgehoben werden. Erhitzt man derartige Polymerisations-Ansätze

[9]) Vgl. z. B. Schulz und Husemann, Z. ang. Chem. 50, 767, 771 (1937), dort die ältere Lit.; Schulz und Blaschke, Ztschr. Elektrochem. 47, 749, 753 (1941); Schulz und Harborth, Makromol. Chem. 1, 106, 136 (1947).

[10]) Vgl. Discussions Far. Soc. 1947, 2. S. 322.

[11]) Ebenda S. 328.

genügend lange, so geht das Chloranil weitgehend in Tetrachlorhydrochinon über, d. h. es findet im monomeren Vinylkörper als Lösungsmittel ganz einfach der Prozeß:

$$2(C_6H_5)_2\dot{C}-CH_3 + O : C_6Cl_4 : O = 2\,(C_6H_5)_2C : CH_2 + HO \cdot C_6Cl_4 \cdot OH$$

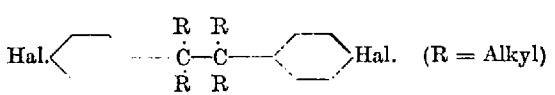
statt, wie er auf S. 130 in der 22. Mitteilung dieser Reihe beschrieben und zur Bestimmung der Zerfallskonstanten des entsprechenden Äthans benutzt worden ist. Polymere Vinylkörper bilden sich auch nicht in Spuren.

Man kann hieraus schließen, daß die Reaktion zwischen diesen Radikalen und dem Chloranil um viele Größenordnungen schneller verlaufen muß als der Primärakt der Polymerisation, denn dieser Effekt wird erreicht, obwohl die Konzentration des Vinylkörpers ein erhebliches Vielfaches von der des Chloranils ist. Die Radikale $C_6H_5(C_4H_9)_2\dot{C}-$ sowie $(CH_3)_2\dot{C}-$ (aus Azo-isobuttersäurenitril) sind dagegen, wie wir fanden, CN

auch bei Gegenwart von Chloranil in gewissem Umfange wirksam (geprüft wurde Acryl-nitril). Über das Ausmaß einer etwaigen Wirkungs-Verminderung können wir noch nichts sagen. Jedenfalls ist es hiernach sicher, daß in diesen Fällen das Chloranil vorzüglich in den Primärakt eingreift und die Wachstums-Reaktion weniger behindert. Bemerkenswert ist, daß bei den verschiedenen eben angeführten Radikalen das Verhältnis ihrer Reaktions-Geschwindigkeiten mit Chloranil und mit monomeren Vinylkörpern offenbar von der Konstitution der Radikale stark abhängig ist.

Markierte Erreger, mikroanalytische Behandlung

Wir hielten es für zweckmäßig, die im bisher geschilderten Verlauf unserer Untersuchung erzielten Ergebnisse durch Versuche mit *markierten* Erregern zu ergänzen. Über den Einbau von Anteilen markierter Peroxyde in Polymere liegen heute zahlreiche Erfahrungen vor[12]). Kombiniert man das Prinzip der genau bekannten Bildungsgeschwindigkeit der Radikale mit dem der Markierung, so kann man prüfen, ob die ins Polymere eingegangenen Markierungsgruppen der Menge nach den primär mit den Radikalen freigewordenen entsprechen. Zur Markierung verwandten wir Chlor sowie mit besonderem Vorteil Jod. Der Typ der Tetraalkyl-di-p-halogen-phenyläthane



(R = Alkyl)

[12]) Erste Ergebnisse: Price, Kell und Krebs, Journ. Am. Soc. 64, 1003 (1942); Kern und Kämmerer, J. pr. Chem. (2), 161, 81 (1943); Zusammenstellung der neueren Literatur: Mochel und Peterson, Am. Soc. 71, 1426 (1949). — Ferner ganz neuerdings: D. H. Hey und G. S. Misra, Soc. 1949, 1807.

ist, wie wir feststellten, nach bekannten Methoden ziemlich leicht zugänglich. Als nicht darstellbar erwiesen sich bisher ähnliche Verbindungen mit 4 aromatischen Resten. Diese Substanzen können nach dem bisherigen Stand der Methodik nur über echte alkalimetallorganische Zwischenstufen („Äthermethode")[13]) hergestellt werden, und bei Halogen im Molekül führt das zu unüberwindlichen Komplikationen.

Es zeigte sich, daß durch Halogen im Phenyl die Zerfallskonstanten dieser Äthane nur sehr wenig geändert werden. So fanden wir für *Di-p-jodphenyl-tetrapropyl-äthan* die links, für den jodfreien Stammkörper früher die rechts angegebenen Zahlen.

Tab. 3

	Di-p-jodphenyl-tetrapropyläthan			Di-phenyl-tetrapropyläthan		
t (°C)	100	110,4	119	110,6	117,8	126,2
1000 K (Min.$^{-1}$)	2,7	7,79	20,1	4,0	10	25
τ (Min.)	256	88,5	34,5	173	69	27,6
E (Cal.)	29	33		34	38	

Die jodhaltige Substanz zerfällt unter vergleichbaren Bedingungen etwa doppelt so schnell wie die jodfreie. Die Werte der Aktivierungs-Energien sind in beiden Fällen offenbar durch die nur mäßige Genauigkeit des „Chloranil-Verfahrens" für die Messung der Zerfallskonstanten dieses Äthantyps entstellt. Die geringen möglichen Temperaturdifferenzen genügen hier nicht für präzisere Feststellungen. Daß zwischen den Aktivierungs-Energien der zwei Äthane wirklich größere Differenzen bestehen sollten, glauben wir nicht.

Die große Ähnlichkeit der K bzw. τ müßte sonst ein zu merkwürdiger Zufall sein (nämlich daß sich entgegengesetzt wirkende Differenzen in E und α (temp. unabh. Faktor der *Arrhenius-Gleichung* gerade beinahe aufhöben). Die Streuung der E-Werte ist von derselben Größenordnung wie die Differenz der E der 2 verschiedenen Äthane. Die weiter unten notwendigen Extrapolationen der K nach tieferen Temperaturen hin werden dadurch zwar innerhalb einer ziemlich großen Streubreite unsicher, trotzdem gestatteten sie wesentliche Schlüsse im Rahmen dieser Arbeit.

Diese Polymerisations-Versuche wurden bisher ausschließlich mit Acryl-nitril angestellt. Man kann dann das Polymere ganz besonders bequem durch Dauerextraktionen im Soxhlet von den Resten der ihm mechanisch beigemengten halogenhaltigen Erreger reinigen, was durch Testanalysen sichergestellt wurde.

[13]) K. Ziegler und B. Schnell, A. **437**, 227 (1924).

Für die Halogenbestimmungen wurden je 3—7 g Polyacryl-nitril in einer eigens dazu gebauten Quarzapparatur im Sauerstoffstrom verbrannt — was sich als der unangenehmste und langwierigste Teil der ganzen Untersuchung erwies —, aus den Verbrennungsgasen das Halogen in geeigneter Weise absorbiert (Einzelheiten s. exp. Teil), und dann das Chlor nach einem primitiven Verfahren nephelometrisch geschätzt, das Jod bei Verwendung des jodhaltigen Erregers richtig nach Oxydation zu Jodat nach Leipert-Münster[17]) mit wesentlich größerer Genauigkeit mikroanalytisch bestimmt (über Markierung mit radioaktivem Jod s. weiter unten). Testanalysen von Mischungen bestimmt halogenfreier Polyacryl-nitrile mit geringen Mengen unserer halogenhaltigen Äthane erwiesen die Brauchbarkeit des Vorgehens. In der folgenden Tabelle geben wir zunächst unsere Ergebnisse mit chlorhaltigen Äthanen wieder.

Tab. 4. Halogengehalt polymerer Acryl-nitrile

Polymerisation angeregt durch verschiedene halogenhaltige Erreger. Je etwa 100 mg Erreger + 25 ccm Nitril, polymerisiert bis zu etwa 50proz. Umsatz.

1 Vers. Nr.	2 Polym. angeregt durch	3 Polym. Zeit	4 Polym. Temp.	5 Einw. f. Cl-Best. in g	6 γ Cl	7 γ Cl pro g	8 ‰ Cl	9 Mole Acryl-nitril pro Chlor-Atom
1	Blindprobe			5,0520	35	7	0,0069	
2	$ClC_6H_4(C_2H_5)_2C$-	6h	60°	3,8124	280	74	0,0734	9000
3	$ClC_6H_4(C_3H_7)_2C$-	6h	55°	7,0333	2230	318	0,32	2050
4	$ClC_6H_4(C_3H_7)_2C$-	6h	55°	2,1033	420	200	0,20	3400
5	$ClC_6H_4(C_4H_9)_2C$-	6h	60°	3,8588	490	127	0,13	5200

Die Tabelle lehrt, daß unzweifelhaft in allen Fällen weit mehr Halogen ins Poly-acril-nitril eintritt, als der Blindprobe entspricht. Der erzielbare Chlorgehalt ist von der Größenordnung von Bruchteilen eines Promille. Streng reproduzierbar sind die Zahlen nicht, was uns bei dem angewandten sehr primitiven Verfahren nicht wunderte. Die in der letzten Spalte wiedergegebenen Zahlen könnten, bei Voraussetzung der Konstitution $R(\text{Acryl-nitril})_nR$ für das Polymere, den halben Polymerisationsgrad bedeuten.

Grundsätzlich ähnlich, aber analytisch besser gesichert sind die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Resultate mit Di-p-jodphenyl-tetrapropyl-äthan als Erreger.

[17]) Mikrochemie **14**, 23 (1933).

Tab. 5. Polymerisation angeregt durch Di-p-jodphenyl-tetrapropyl-äthan

Für jeden Versuch wurden 25 ccm Acril-nitril bis zu etwa 20% Umsatz polymerisiert

1 Vers. Nr.	2 Einw. an Äthan in mg	3 Polym. Temp.	4 Polym. Dauer (Min.)	5 g Polym.	6 γ Jod/g	7 ‰ Jod
1	92,1	59°	250	2,9	1055	1,0
2	86,0	63°	330	4,0	630	0,63
3	102,4	57°	245	3,0	270	0,27
4	50,6	57°	540	2,8	340	0,34
5	20,9	57°	360	3,0	110	0,11
		59°	540			
6	6,2	57°	67 Std.	4,8	36	0,036

Unsere Hoffnung, gut reproduzierbare Zahlen zu erhalten, hat sich auch in diesen analytisch viel besser durchgeführten Versuchen nicht erfüllt (vgl. Versuche Nr. 1, 2, 3). Wir sehen — nachträglich — den Grund darin, daß man wohl viel sorgfältiger, als wir es zunächst für nötig hielten, die verschiedenen Variablen während der Polymerisation konstant halten muß. Wir haben einfach Acryl-nitril mit Erreger unter Luftabschluß in Ampullen eingeschmolzen und dann in einem relativ primitiven Temperierbad ruhig stehengelassen. Der erreichte Umsatz wurde aus der Trübung geschätzt. Wahrscheinlich muß man, um streng reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, bei exakt gleichen Umsätzen und mit dauernd bewegten Ampullen arbeiten, damit sich das Polymere nicht absetzen kann und dadurch im Zusammenhang mit dessen eigener katalytischen Aktivität Inhomogenitäten im Reaktionsverlauf auftreten. Immerhin ist ein deutlicher Abfall der fixierten Jodmenge bei Verringerung des Erregers feststellbar, wie man es erwarten muß (Vers. 4—6).

Trotz dieses nur in der Größenordnung festliegenden Einbaus des Halogens in das Poly-acryl-nitril kann man eine wichtige Folgerung ziehen, wenn man den eingebauten Anteil mit derjenigen Halogenmenge vergleicht, die unter den Versuchsbedingungen in den primär entwickelten Radikalen überhaupt enthalten gewesen sein kann. Wir nehmen das Resultat vorweg: Es wird viel mehr Halogen eingebaut, als die erregenden Radikale mitgebracht haben können!

In Anbetracht der leider nur sehr mäßigen Genauigkeit unseres zugrunde liegenden Zahlenmaterials, können wir allerdings bisher nicht exakt angeben, wie groß dieses Vielfache jeweils genau ist. Unsere Abschätzungen sind aber trotzdem in ihrem prinzipiellen Ergebnis sicher richtig.

Setzt man in erster Annäherung die (bisher nicht bestimmten) Zerfallskonstanten und Aktivierungswärmen des Tetrapropyl-di-p-chlorphenyl-äthans den entsprechenden Werten für die chlorfreie Stammsubstanz, wie sie weiter vorn angegeben sind ($K_{111°} = 4 \times 10^{-3}$ Min.$^{-1}$, E = 34–38 Cal.) gleich — nach dem gesamten qualitativen Verhalten des Äthans und den Messungen am jodhaltigen Analogon ist das annähernd richtig —, so errechnet sich für die Polymerisationstemperatur von 55° (Vers. 3 und 4, Tab. 5) für E = 34 Cal. $K_{55°} = 1{,}9 \times 10^{-6}$, für E = 38 Cal. $K_{55°} = 7{,}8 \times 10^{-7}$ Min.$^{-1}$. Wir hatten 360 Min. polymerisiert. Gemäß $K = \frac{2{,}3}{t} \cdot \log \frac{1}{1-x}$ führt das zu x = 0,0007 bzw. 0,0003. Angewandt wurden 100 mg Äthan, d. h. 100 × 0,0007 bzw. 100 × 0,0003 = 700 γ bzw. 300 γ Radikal mit 120 γ bzw. 50 γ Chlor können primär gebildet sein.

Nur in dieser Größenordnung sollte das Chlor im gesamten gebildeten Polymerisat enthalten sein. Die tatsächlich festgestellten Mengen (Vers. 3 und 4 in Tab. 1) sind von der Größenordnung 400—2000 γ.

Für den jodhaltigen Erreger sehen die Verhältnisse so aus:

Man kann die Zerfallskonstante bei der Versuchstemperatur (59°) mit den zufälligexperimentell ermittelten E-Werten 29 Call und 33 Call von $K_{100} = 2{,}7 \times 10^{-3}$ Min.$^{-1}$ extrapolieren. Oder man kann versuchen, aus allen jetzt zur Verfügung stehenden Daten einen wahrscheinlichsten Wert für E abzuleiten. Wie in der 22. Mitteilung dieser Reihe mitgeteilt, verhalten sich Tetrapropyl-diphenyl- und Tetrabutyl-diphenyläthan in jeder Beziehung völlig gleich. Die ermittelten E sind 34, 38 sowie 39,6; 37 Cal. Der höhere Wert von den zwei ersten Zahlen ist gemäß unseren Ausführungen auf S. 159 der wahrscheinlichere, tatsächlich liegen die zwei letzten Zahlen diesem auch näher. Daher wird man mit einer gewissen Berechtigung diesem Äthan„typ" auch ein E in der Nähe von 37 Cal. zuweisen dürfen. Wir werden für alle drei Möglichkeiten (29, 33, 37 Cal.) rechnen:

Aus $K_{100°} = 2{,}7 \times 10^{-3}$ Min.$^{-1}$ für Di-p-jodphenyl-tetrapropyl-äthan folgt

mit	E = 29;	33;	37 Cal.
	$K^{*}_{59°} = 2 \times 10^{-5}$;	$1{,}06 \times 10^{-5}$	$0{,}53 \times 10^{-6}$
	$K^{**}_{37°} = 1{,}6 \times 10^{-5}$;	$0{,}8 \times 10^{-5}$	$0{,}39 \times 10^{-5}$

* Temp. entspricht Tab. 5, Vers. 1. ** Temp. entspricht Tab. 5, Vers. 3.

Im Vers. 1 der Tab. 5 müßten hiernach aus 92 mg jodhaltigen Erregers während 250 Min. bei 59° entstehen bzw.

$92 \times 250 \times 2 \times 10^{-5}$	$92 \times 250 \times 1{,}06 \times 10^{-5}$	$92 \times 250 \times 0{,}54 \times 10^{-5}$ mg Radikal
= 460 γ	244 γ	124 γ Radikal
mit 194 γ	103 γ	52,4 γ Jod

Das gesamte Polymere enthielt 3050 γ Jod, d. h. die 16—58fache Menge.

Im Vers. 3, Tab. 5, bei dem ja extrem wenig Jod im Polymerisat gebunden war, wären entsprechend zu erwarten bzw.

$102{,}4 \times 245 \times 1{,}6 \times 10^{-5}$	$102{,}5 \times 245 \times 0{,}8 \times 10^{-5}$	$102{,}5 \times 245 \times 0{,}39 \times 10^{-5}$ mg Radikal
= 402 γ	201 γ	98 γ Radikal
mit 170 γ	85 γ	41,3 γ Jod

Das gesamte Polymere enthielt 810 γ Jod, d. h. die 4,8—19,6fache Menge! Wollte man hier etwa die Abweichung zwischen ursprünglicher Rechnung und Befund auf einen Fehler im anfangs eingesetzten E zurückführen, so würde man Übereinstimmung der Werte nur mit E = knapp 21 Cal. erhalten, d. h. mit einem für diesen Äthantyp nach allen vorliegenden Erfahrungen völlig unmöglichen Wert. Noch absurder sieht dies bei Versuch 1 aus: 18 Cal.!

Bedingt durch die Unsicherheit der Berechnungs-Grundlagen und der noch unerklärten Schwankungen im Jodgehalt der Polymerisate bei gleichen Bildungsbedingungen differieren die Ergebnisse dieser Schätzungen beträchtlich, aber sicher ist, daß auf jeden Fall mehr Jod fixiert wird, als die primär erregenden Radikalanteile mitbringen.

Das gilt auch noch für Vers. 5 der Tab. 5 bei auf $^1/_4$—$^1/_5$ verringerter Erregermenge. Die Auswertung ergibt hier nach den gleichen Grundsätzen das 2,25—8,5fache der wie oben berechneten Jodmenge. Ist die deutliche Verminderung der Größenordnung dieses Faktors Zufall? Oder ist er durch die Verringerung der Erregermenge bedingt? Wir vermögen dies zur Zeit nicht sicher zu entscheiden, jedoch erscheinen uns in dem Zusammenhang ähnliche Rechnungen bei Vers. 6 mit noch weiter verringerter Erregermenge bemerkenswert. Hier ergeben sich nämlich die mit dem Erreger-Radikal freigesetzten Jodmengen unter der Annahme der Aktivierungsenergien für den Erreger von 29, 33 und 37 Cal. zu bzw. 173 γ, 100 γ, 49 γ. Festgestellt wurden im Polymeren 173 γ Jod (Faktor 1—3,5!).

Hiernach sieht es so aus, als ob mit Verringerung der Erregermenge der Jodgehalt des Polymeren sich tatsächlich mehr und mehr der durch die ursprüngliche Erregung bedingten Menge annähere.

Allerdings bewegen wir uns hier hart an der Grenze des mit den derzeitigen Mikromethoden experimentell noch Möglichen. Eine völlige Sicherstellung dieser Beziehungen wird eine solche Verfeinerung der Arbeitsmethoden notwendig machen, daß es uns zweifelhaft erscheint, ob sich der zu erwartende erhebliche Arbeitsaufwand im Verhältnis zum Ergebnis noch lohnt!

Das Resultat dieser Versuche, Rechnungen und Schätzungen ist: Bei nicht zu niedrigen Erreger-Konzentrationen stammt der Hauptteil des im Poly-acryl-nitril gebundenen Markierungs-Elements aus solchen Äthan-Molekülen, die nicht primär spontan in Radikale zerfallen sind. Das ist nur denkbar, wenn das Äthan während der Polymerisation auch noch an Übertragungs-Prozessen beteiligt ist. Man kann an zweierlei denken:

I. a) $^1/_2$R—R = R—

b) R— + n Acryl-nitril = R—(Acryl-nitril)$_n$—

c) R—(Acn)$_n$— + R—R = R—(Acn)$_n$—R + R—

II. a) und b) wie oben, dann

c) R—(Acn)$_n$— + H(R—R′) = R—(Acn)$_n$—H + R—R′— (R′ = R minus H)

Man könnte auch noch die Übertragung eines Jod- statt eines H-Atoms in Betracht ziehen. Diese Möglichkeit läßt sich aber, wie noch gezeigt werden wird, ausschließen. Ob gemäß I c die aktiven Radikale die geschwächte zentrale Bindung von labilen Äthanen zu sprengen

vermögen, ist bisher unseres Wissens experimentell noch nicht erwiesen. Man wird die Möglichkeit nicht von der Hand weisen können.

Für die peroxydkatalysierte Polymerisation haben kürzlich Horner und Pohl[15]) eine im Prinzip ähnliche Übertragung:

$$R{-}(A)_n{-} + Bz{-}O{-}O{-}Bz = R{-}(A)_n{-}O{-}Bz + Bz{-}O{-}$$
$$Bz{-}O{-} + nA = Bz{-}O{-}(A)_n{-}$$
$$Bz{-}O{-}(A)_n{-} + Bz{-}O{-}O{-}Bz = Bz{-}O{-}(A)_n{-}O{-}Bz + Bz{-}O{-}$$

postuliert, auch sei daran erinnert, daß gemäß Ziegler und Ewald[16]) das radikalartige $(C_6H_5)_3C{-}O{-}O{-}$ sicher Hexaphenyläthan unmittelbar anzugreifen vermag, wenn die Reaktion auch wahrscheinlich etwas anderes ist als der den hier diskutierten Vorgängen analoge Prozeß

$$(C_6H_5)_3C{-}O{-}O{-} + (C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3 = (C_6H_5)_3C{-}O{-}O{-}C(C_6H_5)_3 + (C_6H_5)_3C{-}.$$

Daß Reaktionen nach Art von IIc möglich sind, konnten wir experimentell sicherstellen. Davon weiter unten.

Man kann die Möglichkeit des Einbaus der jodhaltigen Äthane (und damit derartiger Erreger allgemein) in das Poly-acryl-nitril ohne vorangegangene spontane Dissoziation dadurch sicherstellen, daß man das Nitril unter Zusatz markierter Äthane mit wirksamen halogenfreien Erregern bei Temperaturen polymerisiert, die so tief liegen, daß die markierten Äthane noch gar nicht zerfallen können. Solche Bedingungen sind bei Zimmertemperatur und Tetraphenyl-dimethyläthan oder Azoisobuttersäure-nitril als Erregern zu verwirklichen. Die durch den vierfach alkylierten Äthantyp hervorgerufene Nitril-Polymerisation ist nach dem weiter oben Gesagten unter diesen Bedingungen höchstens von der Größenordnung einiger mg Poly-acryl-nitril pro Tag. Die Gesamteffekte der jetzt zu besprechenden Experimente sind dagegen mit 5—6 g pro Tag rund 1000mal größer. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tab. 6.
Polymerisation von Acryl-nitril, je 25 ccm, 18°, Erreger: Tetraphenyl-dimethyläthan, Zusatz: Di-p-jodphenyl-tetrapropyläthan

Vers. Nr.	Erreger	jodhaltiger Zusatz	Polym. Dauer	Menge des Polymeren	‰ Jod im Polymeren	Jod gebunden	Gebunden vom Gesamtjod
1	73,5 mg	81,7 mg mit 34,5 mg Jod	24h	4,8 g	0,24	1,15 mg	3,3%
2	76,6 mg	81,3 mg mit 34,3 mg Jod	20h	4,8 g	0,39	1,87 mg	5,5%
3	76,7 mg	240 mg mit 112 mg Jod	27,5h	6,2 g	0,34	2,12 mg	2,1%

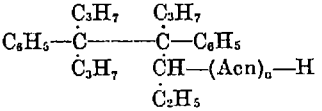
[15]) A. 559, 48 (1948).
[16]) A. 504, 162 (1933).

Es werden unter diesen Umständen, wieder mit gewissen Streuungen, 2—5% des zugesetzten markierten Äthans ins Polymere eingebaut. In den vergleichbaren Versuchen 1—3 der Tab. 5 betrug diese Menge, wie man leicht berechnen kann, 1,7—7%, also praktisch ebensoviel.

Wenn man nun unterscheiden will zwischen den verschiedenen Möglichkeiten I c und II c, so prüft man zweckmäßig gesondert die verschiedenen in unseren Äthanmolekeln enthaltenen Atomarten einzeln durch. Es zeigt sich dann, daß Jodbenzol in vergleichbaren Konzentrationen bei Versuchen analog denen von Tab. 6 zu keinem nachweisbaren Einbau von Jod ins Polymere führt. Erst bei Mischungen von etwa gleichen Vol. Jodbenzol und Acryl-nitril erreichten wir schließlich Jodgehalte im Poly-acryl-nitril von 0,15—0,44‰. Die Jodbenzol-Konzentration ist hier etwa 50—100mal so groß wie die Konzentration der Jodphenylgruppen in unseren entscheidenden Versuchen. Bei Proportionalität zwischen dieser Konzentration und der eingebauten Menge wäre also im ersten Versuch mit 0,003—0,01‰ Jod im Polymeren zu rechnen gewesen, was unter der Fehlergrenze liegt.

Weder die Wasserstoff- noch die Jodatome an den Arylresten können somit bei der Übertragungsreaktion eine Rolle spielen. Es sind in unseren Erregern dann außerdem noch H-Atome in aliphatischen Resten vorhanden. Will man ihre Bedeutung für die Kettenübertragung studieren, so darf man nicht etwa an Zusätze von Substanzen wie $J \cdot C_6H_4 \cdot CH^*(C_3H_7)_2$ denken, denn in ihnen ist mit dem H*-Atom eine besonders empfindliche Stelle vorhanden: Cumol liefert nach Kharasch[17]) mit Methyl glatt Tetramethyl-diphenyläthan und Methan, eine Reaktion, die der Kettenübertragung entspricht. Wir stellten schließlich das Jodaryl $J \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2C_4H_9$ mit quartärem Kohlenstoffatom in der Seitenkette dar. Es gibt, wieder mit gewissen Streuungen, ähnliche Effekte wie unser markierter Erreger, so daß der Übertragungs-Mechanismus II c möglich, Ic damit aber nicht ausgeschlossen ist.

Für IIc sprechen übrigens unsere Erfahrungen mit der Reaktionskinetik der Polymerisation des Acryl-nitrils. Nach diesem Schema würden intakte Erregermoleküle etwa gemäß



mit polymerem Acryl-nitril verbunden werden können, und zwar in einem gar nicht so unbedeutenden Ausmaß. Sie würden ihre normale Dissoziationsfähigkeit behalten und dann Anlaß geben zur Erregerwirkung des ausgefallenen Poly-acryl-nitrils selbst. Es wäre aber abzuwarten, ob sich dies bestätigt.

[17]) J. Org. Chem. 10, 401, (1945).

Dieser Einbau des intakten Erregers in das Polymere wäre etwas für unsere aliphatisch substituierten Äthane Spezifisches. Beim Dibenzoylperoxyd und seinen halogenhaltigen Analogen ist mit dieser Erscheinung praktisch nicht zu rechnen, da lediglich Wasserstoffatome an Benzolkernen vorhanden sind. Enthalten aber Peroxyde H-Atome in Alkylgruppen, so können Eingliederungs-Prozesse dieses Typs eintreten. Das dürfte z. B. für das von Horner[14]) für Polymerisationsversuche verwandte Peroxyd der Acetyl-salicylsäure gelten. Hier bilden die H-Atome der Acetylgruppen mögliche Angriffspunkte, zumal da nach Kharasch[18]) Essigsäure durch Radikale leicht zu Bernsteinsäure dehydriert werden kann. Wir überschauen nicht, ob diese Komplikation bei Horners Versuchen schon eine Rolle gespielt haben könnte, möchten aber diesen neuen Gesichtspunkt zukünftiger Aufmerksamkeit empfehlen.

Im ganzen geben unsere Versuche ein anschauliches Bild vom System der Folgereaktionen, die der spontane Zerfall einer einzigen Molekel eines unserer Erreger im monomeren Vinylkörper auslösen kann. Wohl dominiert, was die Zahl der Einzelschritte anbelangt, das normale Kettenwachstum bei weitem. Daneben aber erzeugen die einzelnen spontan entstandenen „Primärkeime" mehrfach aus intakten Erreger-Molekülen neue „Sekundärkeime" und die nachgewiesene Länge der Reaktionsketten von annähernd 10^6 Gliedern dürfte von dieser Erneuerungs-Möglichkeit der Keime wahrscheinlich mitbedingt sein. Dabei ist natürlich zu beachten, daß auch in unserem Falle das Monomere gleichfalls in die Übertragungsprozesse eingeschaltet sein wird. G. V. Schulz hat an anderen Beispielen und durch ganz andersartige Methoden diese Möglichkeit sichergestellt. Daß, wie wir glauben nachgewiesen zu haben, bei abnehmender Konzentration des Erregers dessen Beteiligung an der Kettenübertragung (gemessen am Ausmaß der Fixierung zusätzlichen Jods!) geringer wird, ist selbstverständlich und fügt sich gut in das hier entworfene Bild ein. Im Grenzfall, der äußerst geringen Erreger-Konzentration, kommt dann für die Übertragungsreaktion ausschließlich nur noch das Monomere in Frage. Eine umfassende mathematische Behandlung unserer Reaktionen im Sinne von G. V. Schulz steht noch aus. Sie würde wohl auch erfolgreich erst nach umfangreichen Ergänzungen unseres Versuchsmaterials möglich sein. Uns kam es hier zunächst nur darauf an, zu prüfen, wie weit man bei Einführung einiger einfacher neuer Arbeitsprinzipien in diese Materie eindringen kann.

Markierte Erreger: Radioaktives Jod als Hilfsmittel

Die im vorhergehenden Abschnitt niedergelegten Resultate ließen bei uns den Wunsch entstehen, die ganze Untersuchung nochmals auf einer Ebene viel größerer Präzision zu wiederholen und dann weiter auszu-

[18]) Am. Soc. 65, 15 (1943).

bauen. Der hauptsächlichste Engpaß einer solchen Arbeit würde in den sehr zeitraubenden Verbrennungen großer Substanzmengen, die den Mikro-Jodbestimmungen vorauszugehen haben, liegen. Wir haben daher zum Schluß noch einige orientierende Versuche darüber angestellt, wie sich die Dinge bei Verwendung eines radioaktiven Indikators gestalten[19]). Es ist klar, daß ein solcher die Verbrennung überflüssig machen würde, da man das Polymere, insbesondere das feinpulvrige Poly-acryl-nitril, unmittelbar müßte ausmessen können.

3 Umstände haben unsere diesbezügliche Arbeit sehr erleichtert: 1. daß Radiojod 131 gerade zu der Zeit in Deutschland zugänglich wurde, als wir diese Versuche erwogen, 2. daß alle präparativen Vorarbeiten — Synthese eines geeigneten jodhaltigen Erregers — bei uns bereits fertig vorlagen, 3. daß es uns möglich war, hier am Orte auf eine bereits aufgebaute und sachverständig überwachte Zählrohrapparatur[20]) zurückgreifen zu können. Mehr als einige orientierende Versuche waren aber zunächst nicht geplant.

Das Radiojod 131 ist ein β-Strahler von geringer zusätzlicher γ-Strahlenaktivität. Die β-Strahlung wird von 0,1 mm Aluminium noch durchgelassen, von dickeren Schichten nicht mehr. Es hat eine Halbwertszeit von 8 Tagen und stand in Mengen von monatlich etwa 1 Milli-*Curie* (mC) zur Verfügung. Der Zeitraum von Beginn der ersten synthetischen Arbeit bis zum fertig vorliegenden extrahierten Polymerisat gemäß den folgenden Reaktionen dauert etwa 10 Tage:

$$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(p)}{CO_2H} \xrightarrow{HNO_2,\ KJ} J \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \rightarrow J \cdot C_6H_4 \cdot CO_2CH_3$$

$$\xrightarrow{C_3H_7 \cdot MgBr} J\ C_6H_4(C_3H_7)_2COH \xrightarrow{HBr} 7\ C_6H_4(C_3H_7)_2CBr \xrightarrow{Zn}$$

$$[JC_6H_4(C_3H_7)_2C—]_2 \xrightarrow{Acn.} \text{Poly-acryl-nitril.}$$

[19]) Als wir unsere Versuche begannen, war außer einer früheren Arbeit von H. F. Pfann, D. J. Salley und H. Mark (Am. Soc. 66, 983 [1944]), in der die Radioaktivität nachträglich durch Neutronenbeschuß des Markierungselements (Br) im Polymeren erzeugt wird, über die Verwendung radioaktiver Isotope für das Studium von Polymerisationsprozessen nichts bekannt. Inzwischen erschienen die Arbeiten von W. V. Smith und H. N. Campbell (J. chem. Physics 15, 338 [1947]; C. 1948, II, 943) und von W. E. Mochel und J. H. Peterson (Am. Soc. 71, 1426 [1949]), von denen vor allem die letzte außerordentlich wertvolle Ergebnisse geliefert hat. Ergzg. b. d. Korr.: Wir erwähnen in dem Zusammenhang auch noch die neuerdings erschienenen Arbeiten von Yvan Landner: Rec. 68, 992 (1949) und Wendell V. Smith, Am. Soc. 71, 4077 (1949).

[20]) Die Apparatur stand in der Verlagerungsstelle Mülheim (Ruhr) des Röntgen-Forschungsinstituts der Universität Bonn. Sie wurde uns von Herrn Prof. Schmitz, dem Leiter dieses Instituts, in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier bestens danken.

In das Polymere werden etwa 1/100 000 des anfänglich vorhandenen Jods eingebaut und davon wird mit dem Zählrohr nur ein Teil vermessen. Wir konnten — um noch Indikator in Reserve zu behalten — nur von etwa 0,4 mC Radiojod ausgehen, und die Dimensionen des Zählrohres gestatteten die Unterbringung von maximal 1 g Polymerisat in wirksamer Nähe des Rohres, d. h. es konnte etwa 1/1 000 000[21]) mC vermessen werden. Das ist nach Angabe von Radium-Sachverständigen auch für die empfindliche Zählrohr-Technik nicht viel.

Das erhaltene Äthan war sehr deutlich radioaktiv, z. B. erzeugten 6,2 mg, 8 Tage nach Eintreffen des Radiojods im Institut vermessen, 760 Stöße pro Minute bei einem Blindwert des Zählrohres von 70 Stößen (insgesamt also 830 Stöße pro Minute), d. h. 123 Stöße pro Minute und mg. Nach einer weiteren Halbwertszeit von 8 Tagen wurden bei 3,4 mg Äthan 206 Stöße pro Minute gezählt oder rund 60 pro Minute und mg. Die Abnahme von 123 auf 60 innerhalb einer Halbwertszeit entspricht den Erwartungen.

Es wäre falsch, dieses Äthan unmittelbar als Vergleichssubstanz der Ausmessung der endgültig erhaltenen Polymerisate zu benutzen, da sich die radioaktiven Atome im Polymerisat auf eine viel größere Substanzmenge verteilen. Es würden ja regelmäßig wenige mg Äthan Tausenden von mg Polymerisat äquivalent sein. 1000 mg sind aber unter dem Zählrohr auf jeden Fall schon rein geometrisch ganz anders verteilt als wenige mg, wodurch Fehler in das Resultat hineinkommen müssen. Außerdem muß man mit einer gewissen Absorption der Strahlung im Polymeren rechnen. Daher haben wir das radioaktive Äthan mittels eines geeigneten Lösungsmittels, das dann wieder verdunstet wurde, gleichmäßig in inaktivem Poly-acryl-nitril verteilt. Tatsächlich bewirkt diese Maßnahme eine sehr starke Verminderung der Aktivität im Verhältnis von etwa 6 : 1, wie folgende kleine Tabelle zeigt:

Tab. 7. Radioaktivität von Di-p-jodphenyl-tetrapropyl-äthan in reiner Form und in Poly-acryl-nitril verteilt
(Alle 3 Präparate unmittelbar hintereinander vermessen)

Äthan mg	Polyacryl-nitril mg	Stoßzahl/ Min.	Blindwert/ Min.	Diff.	Stöße pro mg Äthan und Min.	
6,2	—	830	70	760	123	
7	1000	203	70	133	19	20
11,7	1000	332	70	262	22,4	

Die künstlichen Mischungen entsprechen Jodgehalten von 3,38‰ und 4,94‰, also viel größeren Jodmengen, als bei den mikroanalytisch ausgewerteten Versuchen je gefunden wurden. Hiernach waren die Aussichten für die Polymerisationsversuche sehr mäßig. Daher haben wir mit großen Einwaagen an radioaktivem Erreger gearbeitet. Die endgültige Ausmessung der Polymerisate erfolgte wieder 8 Tage später, daher mußten die Vergleichsmischungen gleichzeitig nochmals mit vermessen werden. Die gesamten abschließenden Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

[21]) Ausgangsmaterial: 84 g KJ mit 63,5 g Jod, dem das radioaktive Jod zugesetzt ist. Pro Versuch zu erhalten: 3 g Polyacryl-nitril mit (angenommen) 0,5‰ = 1,5 mg Jod, d. h. der Bruchteil 1,5/63 500 = 2,4/100 000. Hiervon $^1/_3$ vermessen, dazu Verminderung nach 1,25 Halbwertszeiten etwa 1 : 2,5 (= 0,4). 0,4 mC eingesetzt gibt: $0{,}4 \times 0{,}33 \times 0{,}4 \times 2{,}4/100\,000 = 1{,}25 \times 10^{-6}$ mC.

Tab. 8. Polymerisation von Acryl-nitril durch radioaktives Di-p-jodphenyl-tetrapropyl-äthan

Je Versuch 25 ccm Acryl-nitril. Vermessen jeweils 1 g

a) Vergleichsmischungen

Äthan mg	Polyacrl-nitril mg	Stoßzahl/ Min.	Blindwert/ Min.	Diff.	Stöße/ mg Äthan und Min.	
7	1000	120	60	60	8,6	Mittel
11,7	1000	170	60	110	9,5	9

b) Polymerisat

(mit radioaktivem Erreger polymerisiert)

Nr.	Einw. Erreg. mg.	g Polym.	Stoßzahl/ Min.	Blindwert/ Min.	Diff. = Stöße/Min.	mg Äthan/ g Polym.	‰ Jod
1	188,0	3,18	98	77	21	2,3	0,95
2	115,1	2,43	99	70	29	3,2	1,35
3	193,4	2,02	87	65	22	2,4	1,0

Polymerisationsbedingungen bei 1) 12^h bei 60°, 20^h bei 63°
„ „ bei 2) 12^h bei 60°, 19^h bei 63°
„ „ bei 3) 12^h bei 60°, 14^h bei 63°

Die Größenordnung des nachgewiesenen Jodgehalts entspricht genau der in den ersten Versuchen analytisch ermittelten. Auch hier ist keine strenge Proportionalität zwischen Menge des verwandten Erregers und erzielten Jodgehalt ersichtlich. Die Zahlen der Tabelle 8 sind vermutlich noch mit starken Fehlern behaftet, denn die Versuchseffekte am Zählrohr erheben sich nur wenig über die Blindwerte. Es kann aber wohl kein Zweifel sein, daß sie die Größe richtig treffen.

Abschließend läßt sich feststellen: Mit 1 mC Radiojod kann man methodisch nicht weiterkommen als mit einer guten mikroanalytischen Jodbestimmung. Immerhin spart man die umständliche Verbrennung großer Substanzmengen. Wesentliche Fortschritte sind erst zu erwarten, wenn man wenigstens 10 mC Radiojod einsetzen kann, und bei 100 mC würde man die gesamte Arbeit auch noch mit Centigramm-Mengen Polymerisat durchführen können, was für umfassende systematische quantitative Versuche über Übertragungsvorgänge wahrscheinlich sehr günstig wäre.

An die Verwirklichung solcher Pläne kann vorläufig unter den derzeitigen deutschen Verhältnissen nicht gedacht werden. Die Frage des bei einer solchen Verstärkung der Aktivität nötigen Strahlungsschutzes für den Experimentator bleibt hierbei offen und müßte gegebenenfalls zunächst erwogen werden.

Experimenteller Teil

Wir machen hier lediglich einige ergänzende Angaben über die Durchführung unserer Experimente. Vieles geht bereits aus dem allgemeinen Teil genügend klar hervor.

Ausführung der Polymerisationen

1. *Versuche in Ampullen.* Das von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellte Acryl-nitril erwies sich als sehr rein. Es wurde an einer etwa 50 cm langen *Vigreux*-Kolonne im Stickstoff-Strom bei gew. Druck direkt in die Ampullen hineindestilliert. Wir gaben dann die Polymerisations-Erreger in kleinen Gläschen abgewogen zu, kühlten auf etwa —70° ab, so daß das Acryl-nitril gerade noch nicht erstarrte, evakuierten 1—2 Stdn. lang hoch und schmolzen dann ab. Analog bei anderen Vinylkörpern.

2. *Dilatometer-Versuche.* Für Versuche unter besonders strenger „Asepsis" und damit bei allen Dilatometer-Versuchen verwandten wir zum Füllen der Versuchsgefäße eine kleine, unseren Zwecken angepaßte Stocksche Hochvakuum-Apparatur mit Quecksilber-Schwimmer-Ventilen. Die Apparatur ist in ein Stahlrohrgestell von 2 m Länge, 1,8 m Höhe und 0,60 m Breite eingebaut, das unten eine seinen ganzen Querschnitt ausfüllende Quecksilber-Wanne aus lackiertem Schwarzblech trägt und das frei im Laboratorium steht. Der Vorteil dieser Anordnung besteht darin, daß man sie unschwer transportieren kann, sogar über Stockwerke hinweg. Für größeren Aufwand kann man mehrere solcher Einzelapparaturen nebeneinanderstellen und durch einzelne Leitungen verbinden. Für den Transport sind dann nur wenige Röhren zu zerschneiden und später wieder zu verblasen. Unsere Apparatur gestattete, die verwandten Vinylkörper zur völligen Entlüftung mehrfach von einem Teil der Apparatur in den anderen zu destillieren und dann zu speichern. Auch konnten Lösungsmittel getrennt vom Vinylkörper in gleicher Weise vorbehandelt und gespeichert werden. Ferner waren für etwa gewünschte Abmessungen bestimmter Mengen graduierte Zwischengefäße vorgesehen, in die man Vinylkörper oder Lösungsmittel zunächst hineindestillieren konnte.

Alle Übertragungen von Substanz von einem Teil der Apparatur in den anderen erfolgten durch geeignete Kühlung des zu füllenden Apparateteils und vorsichtige Anwärmung des Vorratsgefäßes bei entsprechend geschalteten Ventilen. Man kann somit nur mit Substanzen von nicht zu geringem Dampfdruck arbeiten. Kondensationen an unerwünschten Stellen lassen sich durch geeignete Temperierung der verschiedenen Apparateteile leicht vermeiden. Sind sie doch einmal aufgetreten, so sind sie durch Tiefkühlung des Vorratsgefäßes leicht zu beseitigen. Die eigentliche Abfüllvorrichtung war an die Hochvakuumapparatur eingeschmolzen und hatte die Gestalt eines nach oben und unten mit Zinken versehenen Rechens (Fig. 3). Unten waren entweder Ampullen (für Versuche mit schließlicher Wägung des Polymerisats) gemäß Fig. 3 links oder Dilatometer, zeitweilig bis zu 12 Stück bei zwei derartigen „Rechen", angeschmolzen. Die nach oben gerichteten Röhren waren zunächst am Ende zugeschmolzen.

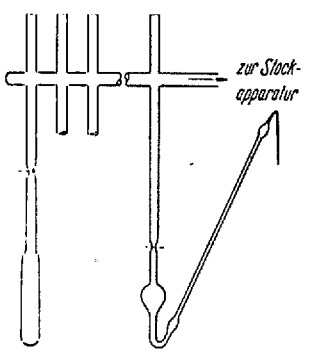


Fig. 3.
Abfüllapparatur für Polymerisationsproben flüchtiger Vinylkörper

Die Anordnung wurde zunächst im Höchstvakuum bei 200—250° ausgeheizt, um die Gashaut zu entfernen, dann mit Reinstickstoff gefüllt, und nun wurden der Reihe nach die Röhren unter Gegenleitung von Stickstoff geöffnet und die Polymerisationserreger in kleinen oben offenen zylindrischen Röhrchen (weite, auf 1—2 cm Länge abgeschnittene Schmelzpunktsröhrchen) eingeführt. Alsdann wurden die oberen Rohrstücke erneut zugeschmolzen.

Nach geeigneter Vorbereitung einer solchen Serie destilliert man das Monomere unter Tiefkühlung in die einzelnen Dilatometer (bzw. Ampullen) und schmilzt ab.

Ein einzelnes Dilatometer ist in Fig. 4 wiedergegeben, und zwar in der Form, in der es zunächst an der Füllapparatur hängt. Das Quecksilber wird *vor* dem Anschmelzen bei senkrecht stehendem rechten Schenkel bis zu einer Marke M_1 eingefüllt, durch Neigen bis zur Spitze S getrieben, darauf die Spitze verschmolzen. Das Volum des Dilatometers zwischen M_1 und einer zweiten Marke M_2 ist bekannt. Im Hochvakuum geht das Quecksilber aus dem linken Schenkel heraus und steigt rechts wieder bis M_1. Man destilliert dann den Vinylkörper bis M_2 ein und schmilzt bei E ab. Öffnet man jetzt S unter Quecksilber, so steigt die Flüssigkeit rechts bis zur Abschmelzstelle hoch, und der linke Schenkel füllt sich ganz mit Quecksilber. (Die Kugel K darf nicht zu klein sein!) Zum Schluß schneidet man bei F ab und entfernt überschüssiges Quecksilber. Während dieser Operation steht das Dilatometer zweckmäßig in Kältemischung. Man bringt es dann in einen Thermostaten und stellt durch vorsichtiges Wegsaugen oder Zugeben von Quecksilber mittels einer feinen Kapillare den Meniskus auf das obere Ende der direkt in dem geeichten Kapillaren.

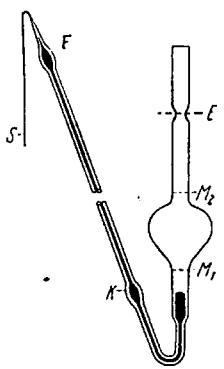


Fig. 4. Dilatometer für Messung von Polymerisationsgeschwindigkeiten.

Vielfach mußten wir während eines Versuches Quecksilber nachfüllen. Das ist mit einem feinen Kapillartrichter leicht möglich. Läuft die Reaktion schnell, so kann man die Zeit, die man hierfür braucht, messen und eine entsprechende Gang-Korrektur anbringen.

Beim Vergleich dieser Beschreibung mit den Angaben von G. V. Schulz und Harborth[3]) erkennt man, daß unsere Anordnung dem Dilatometertyp dieser Autoren sehr ähnlich ist. Wir haben uns lediglich bemüht, entsprechend der andersartigen Lagerung der von uns bearbeiteten Probleme (viel geringere Erreger-Mengen und dadurch bedingt größere Empfindlichkeit der Versuche), die Füllung vollständig im Hochvakuum vorzunehmen. Für manche Spezialzwecke dürften Kombinationen zwischen Einzelheiten der beiden Arbeitsweisen empfehlenswert sein.

Umrechnung der Kontraktionen auf mg Polymeres

G. V. Schulz und Harborth haben diesem Problem eine sorgfältige Studie unter Berücksichtigung der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Mono- und Polymeren und der Volumänderung des Quecksilbers bei Temperaturwechsel gewidmet. Wir hielten ein primitiveres Verfahren für ausreichend, zumal da wir stets in einem ziemlich engen Temperaturbereich (0° bis +30°) arbeiteten, und unsere Dilatometer einschließlich ihres gesamten Quecksilberinhalts ganz im Thermostaten lagen. Beim Acryl-nitril maßen wir in zwei eigens zu diesem Zweck angestellten Versuchen im Dilatometer bei 20° die Kontraktion, froren die Reaktion bei —20° ein, zerschnitten das Dilatometer vorsichtig und bestimmten das

Polymere durch Filtration und Wägung. Wir fanden 2,861 g Polymeres ~ 988 mm³ und 2,6527 Polymeres ~ 950 mm³ Kontraktion, d. h. 1 mm³ Kontraktion ~ 2,9 bzw. 2,8 im Mittel 2,85 mg Polymeres. Gerechnet haben wir, soweit es sich doch nur um Abschätzungen handelte, häufig mit dem abgerundeten Wert 3.

Beim Methacrylsäure-methylester konnten wir zunächst die den Kurven der Fig. 1 zugrunde liegenden Messungen auswerten. 20 ccm = 18,8 g Methacrylester gaben im Durchschnitt eine Kontraktion von 4,0 ccm. Das gibt einen Umrechnungsfaktor Gewicht: Kontraktion = 4,7. Da unsere Volumenbestimmung nicht sehr genau war, haben wir noch aus den bekannten Dichten des monomeren (0,94) und polymeren (1,2) Methacrylesters diesen Faktor zu 4,4 berechnet. Praktisch verwandt haben wir 4,5. Der durch diese Vereinfachungen bedingte Fehler ist sicher viel kleiner als andere Fehlerquellen unserer Messungen bzw. Auswertungen.

Dosierung kleiner Mengen Erreger. Die Vorbehandlung der festen Verdünnungsmittel (SiO_2, Al_2O_3) ist im allgemeinen Teil angegeben. Zur Herstellung der notwendigen, meist 10 bzw. 1‰ Erreger enthaltenden Mischungen wurde die abgewogene Menge des Erregers in Aceton gelöst und in einem Kölbchen auf das Verdünnungsmittel aufgebracht. Das Aceton wurde dann unter lebhafter Bewegung des Kölbchens i. V. entfernt. Die Mischung selbst wurde nochmals gut durchgeschüttelt und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Abwägung der Proben der Mischung geschah an der Luft.

Die markierten Erreger

Die zugrunde liegenden Halogenphenyl-dialkylcarbinole wurden jeweils nach geeigneten Grignard-Reaktionen hergestellt, durch Destillation i. V. gereinigt und nach der auf S. 136 gegebenen Vorschrift in die zugehörigen Äthane übergeführt. Die halogenierten Äthane schmelzen durchweg höher und sind schwerer löslich als die halogenfreien Substanzen. Sie sind daher leichter und häufig in besserer Ausbeute zu isolieren. Folgende Substanzen wurden insgesamt dargestellt:

		Halogen	
	Schmp.	Ber.	Gef.
1. Di-p-chlorphenyl-tetramethyläthan:	171°	23,45	22,99
2. „ p- „ „ -tetraäthyläthan:	119°	19,55	19,22
3. „ p- „ „ -tetrapropyläthan:	119°	16,94	16,62
4. „ p- „ „ -tetrabutyläthan:	90—92° (C u. H stimmen)		
5. „ p-bromphenyl-1,2-dimethyl-1,2-diäthyläthan:	178—180°	37,72	37,58
6. „ p-jodphenyl-tetrapropyläthan:	127—129°	42,2	41,2
7. „ m-jodphenyl-tetramethyläthan:	194—196°	51,85	51,3

Die Substanzen 3 und 4 wurden in der letzten Phase der Darstellung nicht mit Dampf destilliert. Nr. 4 kristallisierte aus dem öligen Endprodukt nach mehrtägigem Stehen aus. Verreiben mit Methanol, Umlösen aus Aceton. Nr. 3 kristallisierte zunächst gar nicht. Nach Anreiben des öligen Endproduktes mit n-Propanol trat nach 2 Tagen im Eisschrank Kristallisation ein. Verreiben und Waschen mit Propanol und Methanol, Umlösen aus Äthylalkohol.

Die besonders wichtige Substanz Nr. 6 wurde in der Endphase erschöpfend mit Dampf behandelt, mit Äther isoliert und schließlich mit Aceton unter Kühlung auf —10° zum Kristallisieren gebracht. Umlösen aus Aceton. Die Ausbeute ist leider sehr schlecht (3 g aus 29 g Carbinol) Zerfallskonstanten dieses Äthans: s. Tab. 3. Zum Temperieren wurden siedendes Wasser, Toluol und n-Butanol benutzt.

p-Jodphenyl-dimethyl-n-butylmethan ($J \cdot C_6H_4(CH_3)_2C \cdot C_4H_9$)

Phenylisopropylkalium wurde mit Butylbromid in Phenyldimethyl-n-butylmethan übergeführt, dieser Kohlenwasserstoff dann analog einer Vorschrift zur Darstellung von Jod-tertiärbutylbenzol[22]) mit Jod und Jodpentoxyd in Essigsäure jodiert. (Je 5 g Kohlenwasserstoff, 6,3 g Jod, 2 g J_2O_5, 4 ccm H_2O, 50 ccm Eisessig, 8 Stunden kochen.) Drei vereinigte Ansätze lieferten nach der Aufarbeitung 11 g Ausgangsmaterial zurück, 1,5 g Übergangsfraktion und 4 g des gewünschten Produkts vom Sdp. 165° (4 mm).

$C_{13}H_{15}J$ Ber. J 42,05 Gef. 41,8

Vorbereitung der mit markierten Erregern erhaltenen Polymerisate zur Analyse. Die Polymeren wurden im Soxleth mit Äther extrahiert. Wir sorgten dafür, daß der rückfließende Ätherstrom dauernd sehr lebhaft war und maßen auch den Rückfluß. In Testversuchen mit Zugabe von halogenhaltigen Erregern zu sicher halogenfreiem Poly-acryl-nitril sowie durch mehrfach wiederholte Extraktion halogenhaltiger Polymerer (mit eingeschalteten Analysen) überzeugten wir uns, daß nach Durchgang von 7 l Äther das Halogen verschwunden bzw. der Halogengehalt konstant geworden war. Wir extrahierten dann in der Regel mit 12—15 l und kontrollierten auch während der Hauptversuchsserien die Analysen unter Wiederholung der Extraktion nach.

Bei Versuchen mit flüchtigen halogenhaltigen Beimengungen (Jodbenzol usw.) ist es wichtig, den Extraktionsäther häufig ganz neu zu erneuern, da man sonst infolge der Mitnahme des Jodids durch den Ätherdampf eine bestimmte untere Grenze des Halogengehalts auch bei halogenfreien Produkten nicht unterschreitet.

Analysenverfahren. Ein Quarzrohr von 40 cm Länge und 3 cm Weite ist an beiden Enden und in der Mitte auf eine Länge von je 5 cm auf 0,8—1 cm verengt, so daß zwei getrennte Kammern entstehen, von denen die linke noch nahe der Mitte des ganzen Rohrs mit einer angeschmolzenen seitlichen Zuleitung versehen ist. In die linke Kammer kommt lockerer Platinasbest, in die rechte das Polymerisat (3—4 g).

Dann wird noch zur Beschleunigung des Gasdurchgangs am rechten Ende und in der Mitte in die rechte Kammer zentral ein geeignetes, beiderseits zugeschmolzenes und an den Enden mit einigen Windungen dünnen Platindrahts umwickeltes Quarzrohr eingeschoben, das die verengten Stellen rechts und in der Mitte fast völlig ausfüllt. In die linke Kammer wird von der Seite her Sauerstoff, in die rechte vom rechten Ende her zunächst langsam CO_2 eingeleitet. Nach links sind die Vorlagen angeschlossen.

Man bringt den Platinasbest durch Brenner zum Glühen und vergast bzw. verkohlt vorsichtig das Poly-acryl-nitril. Nach ungefähr einer Stunde ist die Verkokung beendet. Man ersetzt jetzt den CO_2-Strom durch Sauerstoff und verbrennt den Koks in der rechten Kammer endgültig. Gesamtdauer 3 bis 4 Stunden.

Bei chlorhaltigen Produkten legten wir in einer Frittenwaschflasche 5proz. Perhydrol vor, machten am Schluß schwach alkalisch, dampften in einer Platinschale ein und brachten die Lösung auf 50 ccm. Austestung durch Vergleich der AgCl-Trübungen mit solchen aus Kochsalzlösungen bekannten und möglichst ähnlichen Gehalts. Fällung mit dem von F. Alten und E. Hille[23]) angegebenen Nitratgemisch.

Um in unserer Anordnung mit ihren ziemlich bedeutenden Gasgeschwindigkeiten die Spuren Jod sicher zu absorbieren, erwies es sich als notwendig, zum

[22]) J. pr. Chem. (2), 65; 569 (1902).
[23]) Mikrochemie 19, 11, 118 (1936).

Absorbens etwas Thiosulfat zuzugeben. Wir legten 2 Jenaer Glasfrittenwaschflaschen (der Fritte 5 cm) mit je 100 ccm Wasser, 0,5 cm³ K_2CO_3-Lösung und 5 ccm $^n/_{100}$ $Na_2S_2O_3$ vor und konnten in Testanalysen feststellen, daß nunmehr alles Jod schon in der ersten Flasche zurückgehalten wurde. Ohne Thiosulfat war das nicht der Fall, und es traten noch zusätzliche Verluste auf.

Zur analytischen Auswertung dampften wir den Inhalt der Waschflasche nach Zusatz von 2 ccm 2 n NaOH auf etwa 10 ccm ein, säuerten mit Eisessig an und verfuhren weiter, wie von Leipert-Münster angegeben.

Probeanalyse: 4,75 g halogenfreies Poly-acryl-nitril
4,9 mg Di-p-jodphenyl-tetramethyläthan
12,08 ccm $^n/_{100}$ $Na_2S_2O_3$ äqu. 2560 mg J_2 Ber. 2530 mg J_2.

Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen XVI:

Die thermische Beständigkeit von Lithiumalkylen

Von *K. Ziegler* und *H.-G. Gellert*

In der klassischen Arbeit von Schlenk und Holtz[1]), auf die unsere Kenntnis der Eigenschaften der einfachen organischen Alkalimetall-Verbindungen zurückgeht, findet sich beim Lithiumäthyl der Satz: „Es schmilzt bei 95° (unter Stickstoff); bei höherer Temperatur destilliert es zum Teil unzersetzt ab und setzt sich an den kälteren Stellen in Tropfen ab, die bald erstarren." Diese Mitteilung hat den oben zuerst Genannten schon vor Jahren veranlaßt, die Destillation des Lithiumbutyls (das damals für viele Arbeiten in größerem Maßstabe gebraucht wurde) im höchsten Vakuum zu versuchen. Das gelang zunächst nicht[2]). Vielmehr zerfiel das Lithiumbutyl beim Versuch der Destillation stets unter Abspaltung von Lithiumhydrid, wobei außerdem ein Kohlenwasserstoff der C_4-Reihe entstand, in dem Buten-(1) vermutet wurde:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Li = LiH + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH_2 \qquad (1).$$

Wir haben diese thermische Spaltung aus bestimmten Gründen in der letzten Zeit etwas ausführlicher studiert und möchten darüber folgendes

---

[1]) B. 50, 262 (1917).

[2]) Die Bemerkung von M. T. Rogers und A. Young, Am. Soc. 68, 2748 (1946) ... „lithiumalkyls ... can be distilled"... dürfte auf die Angabe von Schlenk und Holtz[1]) zurückgehen. Weitere Publikationen zu dieser Frage gibt es unseres Wissens nicht. — Neuerdings berichteten Bawn und Whitby (Disk. Trans. Faraday Soc. 1947 Nr. 2, S. 228) wieder über tiefgreifende Zersetzung („serious decomposition") der niederen Li-alkyle vom Li-äthyl ab bei Versuchen zur Destillation.

mitteilen: Erhitzt man conc. (dick öliges) Lithiumbutyl ohne weitere Kunst im Autoklaven, so beginnt, etwa von 100° ab, die Zersetzung, und bei 150° ist das Lithiumbutyl sehr rasch völlig zerstört. Bläst man jetzt den gebildeten Kohlenwasserstoffanteil in eine tiefgekühlte Vorlage ab, so bleibt ein mit etwas Harz durchsetzter Rückstand von Lithiumhydrid, der bei der Zersetzung mit Wasser oder Alkoholen sehr lebhaft Wasserstoff entwickelt. Die Analyse des Kohlenwasserstoff-Anteils lehrt, daß er zu etwa 92% aus dem erwarteten Buten-(1) und zu 8% aus *Butan* besteht; die Zersetzung ist demnach ein etwas komplexer Prozeß, und wir deuten das Ergebnis in folgender Weise:

Primär entsteht gemäß (1) nur Buten-(1). Dieses setzt sich mit unzersetztem Lithiumbutyl gemäß Gleichung (2) um, wobei Butan frei wird.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH_2 + Li \cdot C_4H_9 = CH_3 \cdot CHLi \cdot CH{:}CH_2 + C_4H_{10} \qquad (2)$$

$$CH_3 \cdot CHLi \cdot CH{:}CH_2 = LiH + CH_2{:}CH \cdot CH{:}CH_2 \qquad (3)$$

Die Harzbildung erfolgt dann über Butadien, das nach (3) entsteht: Butadien muß nach den schon lange bekannten Erfahrungen des einen von uns bei Gegenwart von Lithiumalkylen sofort in hochmolekulare Produkte übergehen.

Wenn diese Erklärung richtig ist, so muß man (2) und damit (3) dadurch unterdrücken können, daß man für eine möglichst rasche Entfernung des Butens während der Zersetzung sorgt. In der Tat ist das möglich: Erhitzt man Lithiumbutyl mit einer auf —180° gekühlten Vorlage in einem möglichst hohen Vakuum, so entsteht um so reineres Buten-(1), je niedriger man (bei entsprechender Verlängerung der Reaktionszeit) erhitzt, je geringer also die sich stationär im Lithiumbutyl einstellende Concentration an Buten-(1) ist. Dabei spielt aber offenbar auch die Versuchstemperatur selbst noch insofern eine Rolle, als Reaktion (2) stark temperaturabhängig zu sein scheint. Wir möchten es jedenfalls hierauf zurückführen, daß beim Kochen von Lithiumbutyl in reinem Octan (Sdp. 126°), also unter Bedingungen, die eine sehr geringe stationäre Buten-(1)-Concentration gleichfalls gewährleisten, 5% Butan neben 95% Buten auftreten. Der Zerfall ist unter diesen Bedingungen recht gut von der 1. Reaktionsordnung, die Halbwertszeit beträgt 2 Stdn. Im Hochvakuum unter den obengenannten Bedingungen sind die entsprechenden Zahlen:

Zers. Temp.	Vers. Dauer	Halbwertszeit (Std.)	Buten-(1)	% Butan
80°	8 Tage	~ 48—50	> 99%	< 1%
100°	3 Tage	~ 7—8	98%	2%

Man kann hiernach durch geeignete thermische Zersetzung aus Lithiumalkylen offenbar recht reine α-Olefine erzeugen. Die Ausbeuten sind sehr gut.

Im wesentlichen analog der hier beschriebenen Reaktion verläuft nach Carothers und Coffmann[3]) die in einem ganz ähnlichen Temperaturbereich eintretende thermische Zersetzung des *Natriumäthyls*. Die Hauptreaktion ist die Bildung von Natriumhydrid + Äthylen. Daneben entsteht allerdings stets auch eine gewisse Menge (10—20%) Äthan. Schorigin[4]) will sogar Äthan und Äthylen in äquivalenten Mengen erhalten haben, doch ist das nach den amerikanischen Autoren sicher ein Irrtum. Die Entstehung des Äthans ist bisher ungeklärt. Analog der Bildung des Butans aus Lithiumbutyl ist sie nicht möglich. Zudem beobachteten Carothers und Coffmann vermehrte Äthanbildung gerade bei niederen Zersetzungstemperaturen genau invers zu unseren Befunden. Die Autoren diskutierten die Möglichkeit einer Reaktion:

$$2\,C_2H_5Na = C_2H_6 + C_2H_4Na_2,$$

doch ist das zunächst nur eine vage Spekulation. Sie haben auch nach Kohlenwasserstoffen der C_4-Reihe gesucht, ohne solche indes zu finden, was mit Hinblick auf unsere unten zu beschreibenden Resultate mit Lithiumäthyl bemerkenswert ist. Eine kurze, unvollständige Angabe über die Zersetzung von LiC_2H_5 in der Hitze unter Bildung von Lithiumhydrid machten schon vor längerer Zeit Th. Thomson und Th. S. Stevens[5]).

Andere unter Abspaltung von Metallhydrid aus organischen Metallverbindungen verlaufenden Prozesse haben Jolibois[6]) ($(C_2H_5)_2Mg \rightarrow 2\,C_2H_4 + MgH_2$), Ziegler und Zeiser[7]) (Pyridin → Li-alkyladdukt → LiH + Alkylpyridin), H. Gilman und A. L. Jacoby[8]) (Dihydro-dibenzothiophen + $C_6H_5 \cdot Li \rightarrow C_6H_6$ + LiH + Dibenzothiophen) sowie schließlich neuerdings G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert und P. Raff[9]) (Abspaltung unter der Einwirkung von Triphenylbor) gefunden[10]).

Bei der thermischen Zersetzung des Lithiumäthyls sind wir dem Äthan höchstens in ganz untergeordneten Mengen begegnet. In der Hauptsache entstehen nur Lithiumhydrid und Äthylen. Daneben bilden sich etwas *Butylen*[10])* und Butan, und zwar mehr, wenn man die Zersetzung im Autoklaven unter Ausbildung von Druck vornimmt (10,2% C_4H_8, 7% C_2H_6 + C_4H_{10}), als wenn man das Lithiumäthyl in einem offenen Gefäß unter

---

[3]) Am. Soc. **51**, 588 (1929).

[4]) B. **53**, 1931 (1910).

[5]) J. Chem. Soc. **1933**, 556.

[6]) C. r. **155**, 353 (1912).

[7]) B. **63**, 1847 (1930); A. **485**, 174 (1931).

[8]) J. org. Chem. **3**, 108—119 (1938).

[9]) A. **563**, 110 (1949).

[10]) Anm. b. d. Korrektur: Auch bei der kompliziert verlaufenden thermischen Zersetzung des Beryllumdiäthyls tritt nach Goubeau und Rodewald (Z. anorg. Chem. **258**, 166, 167, 172 ff. [1949]) Wasserstoff in unmittelbare Bindung an Beryllium. — * Dabei entsteht gleichfalls Butylen als Nebenprodukt (vgl. hierzu die zweitfolgende Arbeit).

dauernder Abführung der Gase erhitzt (3% C_4H_8, 2% $C_2H_6 + C_4H_{10}$). Diese Reaktion haben wir erst vor kurzem ausgeführt, und es war uns zu der Zeit schon bekannt, daß aus Lithiumäthyl und Äthylen Lithiumbutyl (s. die zweitfolgende Arbeit) und daraus dann Butylen entstehen kann. So haben wir das Butylen erwartet, danach gesucht und es auch gefunden. Ohne diese Kenntnis hätte vielleicht umgekehrt ein sorgfältiges Studium der thermischen Zersetzung des Lithiumäthyls zur Auffindung der in der übernächsten Arbeit beschriebenen neuen Additions-Reaktion geführt.

Das Ausmaß dieser Butylenbildung hängt von der Kontaktzeit zwischen noch unzersetztem Lithiumäthyl und Äthylen ab. Dadurch werden die oben beschriebenen Beobachtungen verständlich.

Zersetzt man Lithiumäthyl in einem Glasgefäß bei gewöhnlichem Druck unter Ableiten der Gase, so kann man die von Schlenk und Holtz beschriebenen Erscheinungen ausgezeichnet beobachten: das kristalline Produkt schmilzt wenig über 90°. Dann beginnt unter Trübung (LiH!) die Gasentwicklung, und die Gase reißen, und zwar offenbar keineswegs mechanisch, *flüchtiges* Lithiumäthyl mit fort, das sich an den kälteren Teilen des Rohrs wieder kristallin niederschlägt und später durch tieferes Eintauchen des Gefäßes in ein heißes Bad an seinem Schmp. von etwa 94° erkannt werden kann. Während wir bis dahin geneigt waren, die Angaben von Schlenk und Holtz auf eine Täuschung zurückzuführen, waren wir jetzt überzeugt, daß es möglich sein müsse, Lithiumäthyl auch ohne weitgreifende Zersetzung zu sublimieren. In der Tat ist das im extremen Hochvakuum bei dauerndem Abpumpen der in Spuren gebildeten Zersetzungsprodukte bei einer Badtemperatur von 70° ohne jede Schwierigkeit möglich. Beim Sublimieren bilden sich leicht mehrere mm große, ganz klare, glänzende Kristalle.

Wir haben daraufhin neuerdings unsere Kunst wieder am Lithiumbutyl versucht und in Berichtigung unseres schon Jahre zurückliegenden Befundes nunmehr auch diese Substanz zu destillieren vermocht. Allerdings muß man, was beim Lithiumäthyl nicht nötig ist (verwandt wurde hier ein einfacher, mit der Pumpe dauernd verbundener Zweikugelapparat), zur ausgesprochenen *Kurzwegdestillation* im höchsten erreichbaren Vakuum greifen. Das Lithiumbutyl geht dann bei 80—90° Badtemperatur über.

Man befindet sich bei diesen Sublimationen bzw. Destillationen dauernd hart an der Grenze des Möglichen, da die Temperaturen des einigermaßen raschen Verdampfens und der Zersetzung sehr nahe beieinanderliegen. Nach Bawn und Whitby[2]) scheint allein das Lithiummethyl thermisch (bis 150°) sehr beständig zu sein. Wir haben es bisher nicht studiert. Über seine Flüchtigkeit geben die Autoren nichts an.

Erläuterungen zu den Versuchen

Zersetzungsgeschwindigkeit des Lithiumbutyls

Die entwickelten flüchtigen Zersetzungsprodukte wurden durch Tiefkühlung kondensiert und ihr Volum von Zeit zu Zeit gemessen, z. B.

bei 80° (konz. LiC_4H_9	Buten usw. nach ccm	1 1	18 7,7	48 13,5	96 21,4	192 Stdn. 28,5
bei 100° (konz. LiC_4H_9)	Buten usw. nach ccm	1 9	9 40	24 62	72 68	Stdn.
bei 126° (sied. Octan)	Buten usw. nach ccm	0,83 22,5	2,5 48,6	4,5 68,7	12,5 84,7	Stdn.

Die Angaben beziehen sich auf nicht gemessene Mengen $Li.C_4H_9$, die Mengen können aber aus dem Endvolum Buten usw. rekonstruiert werden. Für die Ermittelung der im allgemeinen Teil gemachten Angaben über die Beständigkeit genügt das hier mitgeteilte Zahlenmaterial.

Identifizierung der Zersetzungsprodukte des Lithiumbutyls:

Die unter Tiefkühlung aufgefangenen flüchtigen Anteile wurden zunächst der analytischen Feindestillation an einer Tieftemperatur-Kolonne[11]) unterworfen. Man erhielt dabei zunächst eine Hauptfraktion von Buten-(1) vom Sdp. —6°, dann einen höher, bis gegen 0° siedenden Nachlauf, z. B. bei dem Versuch der Zersetzung in siedendem Octan aus 29,5 g flüssigen C_4-Produkts, die absichtlich mit 4 cm^3 n-Pentan (als Schiebeflüssigkeit) versetzt waren, 10,2 l (korr.) gasförmiges Buten-(1) in reiner Form, das laut Gasanalyse keinerlei gesättigte Anteile enthielt. Dann kamen 550 ccm Gas mit Sdp. bis —3° und schließlich mit einem deutlichen Haltepunkt in der Nähe von —1° nochmals etwa 500 ccm Gas, von denen bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure nur 10% absorbierbar waren. Der Rest war im wesentlichen Butan mit etwas Pentan (vom Zusatz her).

Bei den Versuchen mit noch vorsichtigerer Erhitzung im Hochvakuum war die Hauptfraktion noch wesentlich größer, ein Zeichen dafür, daß von den Butenen nur das 1-Derivat gebildet war. Die 2-Butene sieden in der Nähe des Butans.

Zersetzung des Lithiumäthyls

Das Lithiumäthyl war in üblicher Weise aus Lithiumschnitzeln in Benzol durch Einleiten von Äthylchlorid unter Rühren bei 40—45° (außen Wasser von 20°) hergestellt. Die etwa 1 molare gesättigte Lösung wird nach dem Dekantieren von Lithiumchlorid i. V. auf etwa $^1/_4$ konzentriert. Dann scheidet sich beim

[11]) H. Koch und F. Hilberath, Brennstoffchemie 21, 197 (1940). — Die für Mengen von einigen ccm kondensierten Gases vorteilhafte Tieftemperatur-Drehbandkolonne (H. Koch und H. Richter, K. W. I. f. Kohlenforschung) ist in der Literatur noch nicht beschrieben.

langsamen Abkühlen das Lithiumäthyl schön kristallisiert aus. Man gießt die Restlösung von dem an den Wänden festsitzenden Kristallisat ab und vertreibt das letzte Benzol i. V. bei 45°.

Die Gase von der thermischen Zersetzung wurden im Gasometer über Kochsalzlösung aufgefangen. 0,445 Mol LiC_2H_5 lieferten z. B. 10 500 ccm Gas (red.) und 0,42 Mol LiH im Rückstand. Die Analyse der Gase erfolgte durch successive Behandlung mit Schwefelsäure von 87% und mit 25% SO_3-Gehalt, wobei zunächst das Buten verschwindet, dann die gesättigten Kohlenwasserstoffe übrigbleiben. In diesen wurde dann noch die C-Zahl (aus der Menge CO_2 nach Verpuffen mit O_2) bestimmt. Sie lag bei 3—4, so daß die geringen Anteile gesättigter Kohlenwasserstoffe neben Butan auch etwas Äthan enthalten haben können.

Destillation von Lithiumalkylen

Wir arbeiteten im Vakuum einer guten Quecksilber-Dampfstrahlpumpe mit Leitungen von wenigstens 2 cm Weite und bei Zwischenkühlung mit flüssiger Luft. Das Vakuum war mit kleineren Mac Leodschen Laboratoriumsvakuometern nicht mehr meßbar und sicher mindestens von der Größenordnung 10^{-4} mm. Über die Sublimation des LiC_2H_5 s. allgemeinen Teil.

Die Destillation des Lithiumbutyls erfolgte in einem Apparat zur diskontinuierlichen Kurzweg-Destillation, wie er im Prinzip in der Literatur[12]) bereits beschrieben ist. Der Apparat gestattete die Destillation von 5—6 ccm, die aber zur Herausarbeitung möglichst reinen Lithiumbutyls fraktioniert destilliert werden müssen, da bei der üblichen Darstellung von Lithiumbutyl aus Lithium und Butylchlorid in Benzol stets geringe Anteile höher siedender Kohlenwasserstoffe als Nebenprodukte entstehen, die bei der Vorbehandlung im gewöhnlichen und anschließend im Hochvakuum nicht restlos abdestillieren. Wir schlossen an den eigentlichen Destillierapparat unten eine geeignete „Spinne" an und fingen drei aufeinanderfolgende Anteile von je 1—1,5 ccm auf. In jeder der 3 Vorlagen befanden sich vorher mit Wasser ausgewogene kleine Ampullen, die sich am Schluß des Versuchs beim Einlassen von Stickstoff automatisch mit dem Lithiumbutyl füllten. Die Ampullen wurden dann gewogen, unter Äther einzeln zerdrückt und nach Zugabe von Wasser titriert. Die erste Fraktion enthielt 89,5% LiC_4H_9, die zweite 96,5%, die dritte 97,5%. Die Dichte dieser letzten ist bei Zimmertemperatur 0,77. Genauer als auf zwei Dezimalen können wir die Angabe nicht machen, da die Eigenschaften der Substanz exaktere Bestimmungen schwierig gestalten. Im Destillierapparat bleibt nach der 5 bis 6 Stdn. dauernden Destillation trotz aller Vorsicht festes Lithiumhydrid zurück. Man kann schätzungsweise etwa $^2/_3$ bis $^3/_4$ destillieren.

---

[12]) Z. ang. Chem. 53, 562 (1940), Fig. 17, links, hier fälschlich als „Ausfriertasche" bezeichnet.

XVII. Reaktionen zwischen Lithium-alkylen und Äthern

Von *K. Ziegler* und *H.-G. Gellert*

(Mit 1 Figur im Text)

Viele organische Verbindungen der Alkalimetalle erleiden in Diäthyläther die von Schorigin[1]) zuerst beobachtete Zersetzung:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3 + R \cdot A = CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot A + RH + CH_2 : CH_2$$

(A = Alkalimetall)

Bei Lithium-alkylen ist die Geschwindigkeit dieses Prozesses zwar relativ klein, jedoch sind Lösungen der Lithium-alkyle (Ausnahme $LiCH_3$) in Äther über längere Zeit hinweg nicht haltbar. Da andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkali-alkyle nach vielen früheren Erfahrungen durch Äther sehr stark gesteigert werden kann und sich die Verwendung gerade von Äther als Lösungsmittel deshalb vielfach empfiehlt, schien es uns wichtig, zu prüfen, ob es nicht Äther gibt, denen gegenüber Lithium-alkyle beständiger sind als gerade gegenüber Diäthyläther. Es war naheliegend, das Verhalten des *Dimethyläthers* zu untersuchen. Er ist heute leicht in großen Mengen zugänglich und sein niedriger Siedepunkt (—23°) bedingt bei Verwendung geeigneter Druckapparaturen keine unüberwindlichen Schwierigkeiten in der Handhabung dieses Lösungsmittels. Eine Reaktion genau nach dem oben angegebenen Schema ist hier nicht möglich. Es konnte daher sein, daß Dimethyläther überhaupt beständig gegenüber Lithium-alkylen sein würde.

Die Erfahrung lehrte bald, daß diese Erwartung nicht stimmt. Lithium-alkyle zersetzen sich in Dimethyläther nicht langsamer, sondern 10- bis 20mal schneller als in Diäthyläther. Dabei entsteht aus dem Lithium des Lithium-butyls quantitativ Lithium-methylat. Die übrigen Reaktionsprodukte sind Butan und höhere aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffe. Es konnten Pentan, Hexan, Heptan und Octan nachgewiesen werden. Die höchst siedenden Anteile enthielten auch Sauerstoff, der aber vermutlich nur durch einen geringen, von uns zunächst übersehenen Gehalt unseres Dimethyläthers an CO_2 eingeschleppt worden ist. In einem Versuch konnten wir aus dem Nachlauf eine um Zimmertemperatur schmelzende Substanz $C_{13}H_{28}O$ — vermutlich Tributylcarbinol (aus $CO_2 + 3\ LiC_4H_9$) — in kleiner Menge herausdestillieren.

[1]) B. 43, 1931 (1910).

Die Bildung der höheren Homologen des Butans hat uns zunächst sehr überrascht. Die des Pentans könnte allenfalls gemäß

$$C_4H_9 \cdot \boxed{Li + CH_3O}\ CH_3 = C_4H_9 \cdot CH_3 + LiOCH_3$$

verstanden werden. Allein eine solche Reaktion wäre ohne Analogie, sie würde auch die Entstehung der höheren Paraffine unerklärt lassen. Dagegen dürfte folgende Erklärung richtig sein:

Entsprechend der bekannten Tendenz der Alkali-alkyle, Wasserstoff in zugesetzten anderen Verbindungen gegen Metall auszutauschen, ist der erste Reaktionsschritt in jedem Fall der Ersatz eines H-Atoms in *Nachbarschaft des Sauerstoffes* gegen Metall:

$$LiC_4H_9 \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} CH_3 \cdot \underset{Li}{CH} \cdot O \cdot C_2H_5 \rightarrow CH_2{:}CH_2 + Li \cdot O \cdot C_2H_5 \quad (+ C_4H_{10})$$

$$LiC_4H_9 \xrightarrow{(CH_3)_2O} Li \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3\ (+ C_4H_{10})$$

Beim Diäthyläther zerfällt (obere Reihe) der so gebildete metallierte Äther sofort in Äthylen und Lithium-alkoholat weiter. Beim Dimethyläther würde entsprechend *Methylen* entstehen. Das könnte auch so sein. Das Methylen würde dann — ob diese Reaktion möglich ist, läßt sich allerdings unabhängig nicht nachprüfen — Lithium-butyl zum Lithium-amyl addieren:

$$Li \cdot C_4H_9 + CH_2 = Li \cdot CH_2 \cdot C_4H_9$$

und mit dem Lithium-amyl begänne derselbe Cyclus:

$$Li \cdot CH_2 \cdot C_4H_9 + CH_3 \cdot O \cdot CH_3 = Li \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3 + C_5H_{12}\ \text{usw.}$$

wieder.

Als ideale Bruttogleichung ergibt sich dann:

$$2\,n\,C_4H_9 \cdot Li + 2\,n\,CH_3OCH_3 = 2\,n\,CH_3OLi + n\,C_4H_{10} + {}^n/_2\,C_5H_{12} + {}^n/_4\,C_6H_{14} + {}^n/_8\,C_7H_{16} + \ldots$$

ein Schema, dem das nachgewiesene Reaktionsbild etwa entspricht.

Gegen diese Formulierung mit *Methylen* als Zwischenprodukt haben wir jedoch starke Bedenken. Wir halten es für viel wahrscheinlicher, daß der Mechanismus der Reaktion — auf das Endergebnis hat das keinen Einfluß — Vorgängen analog ist, wie sie Lüttringhaus, G. Wagner-v. Sääf, E. Sucker und G. Borth[2]) sowie Wittig und Lohmann[3]) an komplizierten Äthern nachgewiesen haben. Danach würde die Besonderheit dieser Vorgänge nicht darin bestehen, daß $Li \cdot CH_2 \cdot OCH_3$ in Methylen und Alkoholat zerfällt, sondern darin, daß in diesem metallierten Äther die Methoxyl-Gruppe durch die unmittelbare Nachbarschaft des Alkaliatoms in ihrer Reaktionsfähigkeit stark gesteigert wird. Ein Vorgang, wie er in der Form

$$C_4H_9 \cdot \boxed{Li + CH_3O \cdot}CH_3 = C_5H_{12} + LiOCH_3,$$

[2]) A. **557**, 46 (1947). — Dort auch weitere Lit.
[3]) A. **550**, 260 (1942).

gemäß einer oben angestellten Überlegung nicht möglich wäre, würde gemäß

$$C_4H_9 \cdot \boxed{Li + CH_3O \cdot} CH_2 \cdot Li = C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot Li + CH_3OLi$$

leicht eintreten können, und hierauf würde die intermediäre Bildung des Lithiumamyls beruhen, aus dem dann ähnlich einerseits Pentan, andererseits Hexyllithium entstehen können usw.

Die oben zitierten Autoren fanden, daß Phenylbenzyläther (a) mit Lithiumphenyl (b) 1,1,2-Triphenyläthan (c) (bzw. primär dessen Li-Derivat) liefert. Auf dem Wege:

$$\underset{(a)}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot} \boxed{OC_6H_5 + Li} \underset{(b)}{C_6H_5} = \underset{(c)}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5} + Li \cdot OC_6H_5$$

$$\underset{(c)}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5} + \underset{(b)}{Li \cdot C_6H_5} = \underset{\underset{Li}{\cdot}}{C_6H_5 \cdot CH \cdot C_6H_5} + \underset{(d)}{C_6H_6}$$

$$\underset{\underset{Li}{\cdot}}{\underset{(d)}{C_6H_5 \cdot CH \cdot C_6H_5}} + \underset{(a)}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5} = \underset{\underset{CH_2 \cdot C_6H_5}{\cdot}}{\underset{(e)}{C_6H_5 \cdot CH \cdot C_6H_5}} + Li\,OC_6H_5$$

kann sich dies nicht bilden, da bereits die Metallierung des Diphenylmethans (und vermutlich auch der Prozeß (d) + (a) = (e)) gemäß (c) + (b) viel langsamer verläuft als die jedenfalls komplicierte Reaktionsfolge (a) + (b) → (e). Es müssen also Zwischenstufen stark erhöhter Reaktionsfähigkeit auftreten und die Autoren sehen eine solche in dem metallierten Phenyl-benzyläther (f). „Nach der Metallierung des Benzyl-phenyläthers wird die Phenoxygruppe derart reaktionsfähig, daß unter Abspaltung von Li-phenolat das Benzhydryl-lithium entsteht ...“[4])

$$\underset{\underset{Li}{\cdot}}{\underset{(f)}{C_6H_5 \cdot CH \cdot}} \boxed{O \cdot C_6H_5 + Li} \underset{(b)}{C_6H_5} = \underset{\underset{Li}{\cdot}}{\underset{(d)}{C_6H_5 \cdot CH \cdot C_6H_5}} + LiOC_6H_5$$

und dieses Benzhydryl-lithium (d) reagiert dann analog nochmals mit demselben hochreaktiven Zwischenstoff zu (g):

$$\underset{\underset{\underset{(d)}{\boxed{Li + C_6H_5O} \cdot CH \cdot C_6H_5}}{\cdot}}{C_6H_5C \cdot H \cdot C_6H_5} = \underset{\underset{Li \cdot CH \cdot C_6H_5}{\cdot}}{C_6H_5 \cdot CH \cdot C_6H_5}$$

Hier haben wir ganz ähnliche Prozesse und analoge Erklärungen wie wir sie oben für die merkwürdigen Reaktionen des Dimethyläthers formuliert haben. Das Neue in unserem Fall ist, daß Vorgänge, wie man sie bisher nur bei komplizierter gebauten Benzyläthern beobachtet hat, bereits beim einfachsten Dimethyläther möglich sind. Übrigens gelang uns beim Benzyl-methyläther auch über die Befunde von Wittig bzw. Lüttringhaus und deren Mitarbeitern hinaus ein augenfälliger Nachweis der Zwischen-Existenz von Metall-Substitutionsprodukten: Versetzt man Benzyl-methyläther in ätherischer Lösung bei gleichzeitiger Gegen-

[4]) Wittig und Lohmann[3]), S. 261.

wart von Butylbromid mit Lithium-butyl, so kann man aus dem Reaktionsprodukt in recht guter Ausbeute den Methyläther des Phenyl-butylcarbinols, $C_6H_5 \cdot CH(C_4H_9)OCH_3$, isolieren. Es findet also Alkylierung an der Methylengruppe des Benzylrestes statt, was kaum anders als durch die Zwischen-Existenz des metallierten Äthers erklärt werden kann. Nebenbei entsteht bei dieser Reaktion auch noch der Dimethyläther des Hydrobenzoins $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH(OCH_3) \cdot C_6H_5$, was sich vielleicht so erklären läßt, daß ein Teil des $C_6H_5 \cdot CH(Li)O \cdot C_6H_5$ mit $Cl \cdot C_4H_9$ gemäß dem von Wittig und Gilman entdeckten Austausch von Lithium und Halogen in $C_6H_5 \cdot CHCl(OC_6H_5) + LiC_4H_9$ übergeht, worauf dann der metallierte und der halogenierte Phenyl-benzyläther zusammen das Hydrobenzoin-Derivat liefern.

Die oben angedeutete Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Dimethyläthers gegenüber der des Diäthyläthers ist in folgender Weise durch genau vergleichende Versuche sichergestellt worden.

Kocht man Lithium-butyl in Diäthyläther unter Rückfluß, so entweicht aus dem Kühler alsbald ein langsamer Strom von Äthylen und Butan. Die Zersetzung verläuft unter diesen Bedingungen etwa mit der Halbwertszeit 30—40 Stdn., d. h. nach 150—200 Stdn. ist praktisch kein Lithium-butyl mehr nachweisbar[5]). Von ähnlicher Größenordnung dürften die Zersetzungsgeschwindigkeiten aller primärer Lithium-alkyle (Ausnahme $LiCH_3$, das völlig beständig ist) sein. Die in der vorigen Arbeit beschriebene rein thermische Zersetzung der Lithium-alkyle spielt bei dieser Temperatur keine Rolle.

Untersucht man die Haltbarkeit von Lithium-butyl in Dimethyläther bei genau der gleichen Temperatur — experimentell muß das allerdings wegen des niedrigen Siedepunktes des Dimethyläthers ganz anders gemacht werden —, so ist die Zersetzung bereits nach 10—15 Stdn. zu Ende.

Hiernach war klar voraussagbar, was bei einem unsymmetrischen Methyl-alkyläther eintreten würde: Hier mußte der durch die primäre Metallierung des Methyls bestimmte Reaktionsverlauf überwiegen. Wir führten das Experiment nicht mit dem ziemlich schwer zugänglichen Methyl-äthyläther, sondern mit dem heute technisch hergestellten Methyl-n-butyläther durch.

Erwärmt man Lithium-butyl in Methyl-butyläther unter Luftausschluß auf 36° (Sdp. des Diäthyläthers), so entweicht wiederum langsam Gas, das in einer tiefgekühlten Falle kondensierbar ist. Die (durch geeignete Titrationen in Proben bestimmte) Concentration des organisch gebundenen Lithiums fällt innerhalb von 90 Stdn. auf 0 ab. Nach dem

[5]) Diese Zeit stimmt in der Größenordnung überein mit Feststellungen von A. H. Haubein, Jowa State Coll. J. Sci. 18, 48—50 (1943); Chem. Abstr. 38, 716 (1944). Hier auch Angaben über Zersetzungsgeschwindigkeiten anderer Li-alkyle durch Diäthyläther.

völligen Verschwinden des Organometalls kann man durch stärkeres Erwärmen noch weitere Mengen des zunächst im Methyl-butyläther weitgehend gelösten leicht flüchtigen Reaktionsprodukts abtreiben. Dieses enthält (neben höchstens Spuren Pentan) ausschließlich Kohlenwasserstoffe der C_4-Reihe, davon sind nur 10% der dem Lithium-butyl entsprechenden Menge *Butylen*, der Rest *Butan*. Butylen bildet sich nach dem ursprünglichen Schoriginschen Schema:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3 + LiC_4H_9 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 + Li \cdot O \cdot CH_3 + C_4H_{10}$$

— wobei nach dem oben Gesagten eine Metallierung im Butylrest vorausgehen wird —, und zwar mußten so Butylen und Butan in *gleichen* Mengen entstehen. Das ist nicht der Fall. Das Butan überwiegt bei weitem. Außerdem konnten wir ganz scharf Pentan, Heptan und Octan nachweisen — auf die Isolierung des Hexans verzichteten wir, da es nur sehr schlecht aus den ihm beigemischt bleibenden großen Mengen des überschüssigen etwa gleichsiedenden Methyl-butyläthers herausgearbeitet werden kann. Außerdem waren, als Spaltalkohol, erhebliche Mengen *Butanol* nachweisbar, die zu erwartende geringe Menge Methanol ging bei der Aufarbeitung verloren. Methyl-butyläther gibt also — bis auf das Alkoholat — im wesentlichen die gleichen Reaktionsprodukte wie Dimethyläther: Bei Konkurrenz eines Methyls und eines höheren normalen Alkyls überwiegt der durch die primäre Metallierung des Methyls bestimmte Reaktionsverlauf, wie es nach unseren Studien über die in Frage kommenden Reaktionsgeschwindigkeiten nicht anders zu erwarten war.

Die absolute Geschwindigkeit der Zersetzungs-Reaktion in Methyl-butyläther ist geringer als die der Umsetzung in Dimethyläther und beinahe der in Diäthyläther gleich. Das ist verständlich und war zu erwarten; denn im Dimethyläther ist bei einer geschätzten Dichte von etwa 0,6 die Molarität der Methylgruppen rund 26, im Methyl-butyläther ($d = 0{,}74$) nur 8,4. Das muß sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken. Eine zusätzliche Verlangsamung kann noch durch die Änderung des Lösungsmittel-Charakters (stärkeres Hervortreten der Kohlenwasserstoff-Eigenschaften des höheren Äthers) bedingt sein.

Wir haben uns noch kurz mit der Frage beschäftigt, ob der neue, am Dimethyläther entdeckte Reaktionstyp nicht wenigstens in untergeordnetem Maße auch beim *Diäthyläther* möglich ist. Gemäß dem dann gültigen Schema:

$$CH_3 \cdot \underset{\displaystyle Li}{CH} \cdot \boxed{O \cdot C_2H_5} + Li C_4H_9 = CH_3 \cdot \underset{\displaystyle Li}{CH} \cdot C_4H_9 + LiOC_2H_5$$

$$CH_3 \cdot \underset{\displaystyle Li}{CH} \cdot C_4H_9 + CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3 = C_6H_{14} + CH_3 \cdot \underset{\displaystyle Li}{CH} \cdot OCH_2 \cdot CH_3$$

$$CH_3 \cdot \underset{\displaystyle Li}{CH} \cdot C_4H_9 + C_2H_5O \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{CH} \cdot Li \rightarrow CH_3 \cdot \underset{\displaystyle H_3C \cdot CHLi}{CH} \cdot C_4H_9 \rightarrow CH_3 \cdot \underset{\displaystyle H_3C \cdot CH_2}{CH} \cdot C_4H_9$$

sollten als Kohlenwasserstoffe Hexan und dann das *verzweigte* 2-Äthylhexan auftreten. Wir haben nach diesen Verbindungen in dem Äther von dem oben beschriebenen Versuch der Zersetzung von Lithium-butyl in Diäthyläther gesucht. Der Ansatz hatte immerhin 3 Mol Lithium-butyl umfaßt. Wir konnten 0,1 Mol Hexan sowie 0,05 Mol Octan fassen. Ein verzweigtes Octan, das für diesen Reaktionsverlauf charakteristisch wäre, trat in nachweisbaren Mengen nicht auf. Das n-Octan besagt in dem Zusammenhang nichts, da es dem Lithium-butyl von der ersten Reaktion zwischen Lithium und Butylchlorid her stets in kleinen Mengen beigemischt zu sein pflegt. Das n-Hexan schließlich ist für die gesuchte Reaktionsart des Diäthyläthers auch nicht beweisend, da es sich unter den Bedingungen des Versuchs nach den in der folgenden Arbeit beschriebenen Erfahrungen auch in anderer Weise (aus Lithium-butyl und Äthylen) bilden kann. Die einfache Zersetzung der Lithium-alkyle in Diäthyläther wird somit ausschließlich von der Schorigin schen Reaktion bestimmt.

Dagegen kann man dem neuen Reaktionstyp auch des Diäthyläthers bei einer anderen Gelegenheit begegnen: In Gemeinschaft mit Hechelhammer hat der oben zuerst Genannte die früher von Ziegler, Grimm und Willer[6]) studierte Reaktion zwischen Lithium-butyl und Butadien in Äther in mehreren verschiedenen Ansätzen wiederholt unter bestimmten Gesichtspunkten, die sich aus der zweiten Arbeit der hier publizierten Serie ergeben. Die Produkte sind dabei nach der Zersetzung mit Wasser Octene und Dodecadiene (vgl. S. 50 u. 120). Es zeigte sich nun, daß in Ansätzen, die nach der Umsetzung noch längere Zeit in Äther auf höhere Temperatur (~80°) erhitzt worden waren, zwischen den Fraktionen dieser beiden Kohlenwasserstoffe in geringer Menge noch *Decene* auftraten, deren Herkunft zunächst rätselhaft schien. Es ist jetzt verständlich, daß sich aus

$$C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2Li \quad \text{und} \quad C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CHLi \cdot CH : CH_2,$$

den primären Addukten aus Lithium-butyl und Butadien und Äther, und zwar vermutlich über $CH_2 \cdot CH(Li)O \cdot C_2H_5$ hinweg schließlich

$$C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \text{ und } C_4H_9 \cdot CH_2\ CH(C_2H_5) \cdot CH : CH_2$$

bilden können, und tatsächlich kann man auch zwei deutlich in den Siedepunkten zu unterscheidende Decene beobachten. So findet diese zunächst rätselhafte Beobachtung durch die neuen Erfahrungen eine plausible Erklärung.

Beschreibung der Versuche

Lithium-butyl und Dimethyläther:

Reaktionsprodukte

Der für diese Versuche notwendige Dimethyläther stand zunächst in einer Stahlflasche einige Wochen über Natriumdraht. Dann wurde er unter Druck in eine zweite Stahlflasche mit neuem Natriumdraht destilliert. Es zeigte sich später, daß hierbei ein geringer Gehalt des technischen Produkts an Kohlen-

[6]) A. 542, 90 (1939).

dioxyd nicht beseitigt wird. Wir haben daher später vor der Einwirkung des Natriums mit conc. KOH unter Druck geschüttelt und anschließend einige Zeit über festem KOH stehenlassen.

Wir füllten dann 500 ccm conc. 9,8 m-Lithium-butyl in einen mit Stickstoff gefüllten 1-l-Autoklaven ein, kühlten diesen tief mit Trockeneis und destillierten 315 g Dimethyläther herein. Dann ließen wir den Autoklaven 7 Tage lang (die Zersetzungsgeschwindigkeit war zu der Zeit noch nicht bekannt) bei 40° stehen. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur bliesen wir alle leicht flüchtigen Anteile durch zwei Vorlagen hindurch ab. Die erste — aus Glas — war durch Eis-Kochsalz gekühlt, die zweite bestand aus Stahl, hatte druckfeste Ventile und befand sich in Methanol-Trockeneis. Ein am Ende angeschlossenes Gasometer hatte nach dem restlosen Abblasen bei Zimmertemperatur nur gegen 900 ccm Gas, im wesentlichen Luft aus den Vorlagen, aufgenommen.

Anschließend brachten wir den Autoklaven langsam auf 40° und fingen die entweichenden flüchtigen Produkte in einer dritten auf —80° gekühlten Vorlage gesondert auf. Es enthielt Vorlage 1 (—20°) 82 g, Vorlage 2 104 g, Vorlage 3 57 g.

Aliquote Teile jedes Vorlagen-Inhalts wurden in der analytischen Tieftemperatur-Drehband-Kolonne fraktioniert, die unter Raumtemperatur übergehenden Anteile gasförmig über Kochsalzlösung aufgefangen und dann gasanalytisch untersucht. Es enthielten:

	Vorl. 1	Vorl. 2	Vorl. 3
Dimethyläther (Sdp. —23°)	28 g	63 g	15 g
Butan (Sdp. —1°)	36 g	35 g	25 g
Pentan und wenig Hexan	18 g	7 g	17 g

Da wir zu der Zeit noch vermuteten, es könnte noch etwas Lithium-butyl unzersetzt sein, drückten wir in den wieder geschlossenen Autoklaven 500 ccm Wasser ein, wobei nur eine schwache Erwärmung auftrat und hinterher nur etwa 1 l zusätzliches Gas abgelassen werden konnte, auf dessen Untersuchung wir verzichteten. Der Autoklaven-Inhalt bestand aus einer breiigen, wäßrigen Schicht (LiOH) und einem leichten fast farblosen Öl. Es wurde abgetrennt und mehrfach mit Wasser gewaschen.

Die vereinigten wäßrigen Schichten gaben an der Kolonne 150 ccm reines Methanol = 80% d. Th.

Das Öl — 305 ccm = 218 g — wurde an der 1-m-Drehband-Kolonne destilliert. Aus dem Verlauf der in Fig. 1 wiedergegebenen Destillierkurven kann man sich eine Vorstellung von der Schärfe des Nachweises der einzelnen Kohlenwasserstoffe machen.

Das Diagramm gibt in 2 Kurven die Siedepunkte und die Brechungsindices in Abhängigkeit vom destillierten Volum wieder. Man erkennt sehr schön die Stufen 1 und 2 des Pentans und Hexans (die Hauptmenge des Pentans war zusammen mit dem Dimethyläther und dem Butan übergegangen). Dann folgt eine kleine Stufe 3, die dem Benzol zugehört. Es stammt aus dem anfangs verwandten Lithium-butyl, das in Benzol hergestellt wurde. Sein n_D^{20} ist nicht ganz erreicht wegen der unmittelbaren Nachbarschaft des Hexans und Heptans. Andererseits ist n_D^{20} für Hexan eine Kleinigkeit zu hoch, da, wie bekannt[7]), Hexan mit 3,6 Vol.%

[7]) R. J. Marschner und W. P. Cropper, Ind. Engng. Chem. 38, 262 (1946). — Unpubl. Beobachtung von H. Koch und H. Richter, K. W. J. f. Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, 1943. — Marschner und Cropper beschrieben auch ein Azeotrop Benzol-n-Heptan mit etwa 1% Heptan und einem Index, der nur wenig höher als der höchste Punkt unserer n_D^{20}-Kurven liegt.

Benzol ein Azeotrop vom Sdp. 68,5° und $n_D^{20} = 1{,}3790$ bildet, Daten, denen unser Diagramm in der Tat fast genau entspricht. Das *Pentan* zeigt das richtige n_D^{20}. Stufe 4 ist *Heptan*, Stufe 5 *Octan*, beide mit richtigem n_D^{20}. Jenseits des Octans setzen Störungen ein, die offenbar vom CO_2-Gehalt des Dimethyläthers herrühren. Die einzelnen Fraktionen wurden zum Überfluß auch noch analysiert, sie zeigten — bis auf Nr. 3 — sämtlich die richtige Zusammensetzung der betreffenden Paraffine, die sich bei den Anfangsgliedern ja noch ziemlich stark ändert. Sauerstoff enthielt keine dieser Fraktionen. Stufe 3 hatte die Zusammensetzung des Benzols.

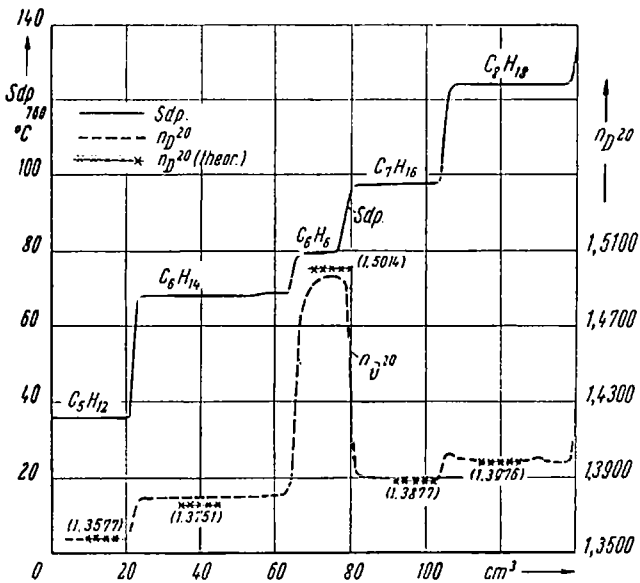


Fig. 1. Siede-Analyse der Reaktionsprodukte zwischen $Li \cdot C_4H_9$ und Dimethyläther

Reaktionsgeschwindigkeit

Der Dimethyläther wurde zunächst nach dem vollständigeren der oben beschriebenen Verfahren gereinigt. Es zeigte sich, daß er auch dann noch nicht restlos durch conc. Schwefelsäure absorbiert wurde. Da wir unser Analysenverfahren auf dieser Absorbierbarkeit aufbauen wollten, leiteten wir den gesamten vorgereinigten Dimethyläther nochmals in conc. Schwefelsäure ein, bliesen durch diese Lösung kurze Zeit Stickstoff hindurch, machten den Dimethyläther durch Eintropfen der schwefelsauren Lösung in Wasser wieder frei und kondensierten ihn (nach Vortrocknen mit KOH im Turm) unter Tiefkühlung in einer kleinen Stahlflasche über Natrium. Zur Beseitigung der letzten Reste nicht absorbierbarer Gase kühlten wir die Flasche in flüssiger Luft, evakuierten kurze Zeit, ließen wieder auftauen und wiederholten dieses Verfahren noch 2mal. Dieser Dimethyläther war bis auf einen Rest von 1,6 Vol.% durch conc. Schwefelsäure absorbierbar.

Für die Verfolgung der Reaktion mit Lithium-butyl diente folgende Anordnung: zwei kleine je 800 ccm fassende Stahlflaschen waren mit stopfbuchslosen Spezialventilen (Abdichtung des beweglichen Teils durch einen elastischen Tom-

bakfederbalgen) versehen, die etwa 40 Atm. inneren Überdruck aushielten und außerdem völlige Sicherheit gegen das Eindringen von Luft beim Evakuieren gewährten. Eine solche Stahlflasche enthielt, mit N_2 gefüllt, zunächst 112 ccm 9–10 molares $Li \cdot C_4H_9$ und wurde anschließend evakuiert. Die zweite war zunächst leer. Wir drückten in die erste Flasche wenig Dimethyläther hinein, evakuierten nochmals und destillierten dann unter Druck und bei Kühlung der 1. Flasche 223 g reinsten, wie oben angegeben vorbehandelten Dimethyläther hinein. Dann ließen wir diese Flasche 1 eine Std. lang in einem 36° warmen Bad stehen.

Alsdann verbanden wir diese Flasche Nr. 1 durch eine Kapillare mit der vorher völlig evakuierten Flasche 2, kühlten diese auf –20° und destillierten den gesamten leicht flüchtigen Anteil aus Nr. 1 in Nr. 2 über. Aus dieser Flasche ließen wir dann (Ventil nach unten) wenige ccm der Flüssigkeit durch eine Kapillare direkt in ein kleines mit Volumeinteilung versehenes Quecksilbergasometer eintreten. Schon in der Kapillare verdampfte die Flüssigkeit restlos und lieferte zwangsläufig eine Gasprobe der richtigen Durchschnittszusammensetzung. Der Inhalt des Gasometers wurde dann in eine mit Schwefelsäure gefüllte Eudiometer-Röhre eingeleitet, der unabsorbierbare Rest gemessen. Anschließend drückten wir den Inhalt von Flasche 2 unter Erwärmen dieser Flasche und Kühlen von Nr. 1 wieder nach Nr. 1 hinüber und wiederholten das Verfahren. Der Dimethyläther enthielt nach:

1	3	7	19	59 Stdn.
6,8	9,1	11,9	12,4	12,5% Restgas.

Das Restgas (Butan) nimmt in der 1. Stunde sehr rasch zu und dann viel langsamer, weil in den späteren Stadien offenbar mehr Pentan und dessen höhere Homologe gebildet werden. Theoretisch kann rund 0,5 Mol Butan entstehen. Dies bleibt am Ende mit etwa 3,5 Mol Dimethyläther gemischt, d. h. theoretisch wären etwa Endgehalte von 14% Butan zu erwarten, was angenähert auch gefunden wurde. Eine exakte Messung der Reaktionsgeschwindigkeit ist so zwar nicht möglich, man sieht aber doch gut, daß sich nach 10—15 Stdn. keinerlei Änderungen mehr abspielen.

Die von uns hier angewandte Methode erscheint vielleicht recht kompliziert. Wir haben sie aber nach mannigfachen Vorversuchen jedem an sich denkbaren Verfahren mit einer Probenahme aus der flüssigen Lösung des Alkali-alkyls in Dimethyläther heraus vorgezogen, da diese Probenahme wegen der Inhomogenität (unlösliches $LiOCH_3$!) und des niedrigen Siedepunktes des Dimethyläthers schwierig ist.

Lithium-butyl und Diäthyläther

280 ccm conc. 9—10 m-LiC_4H_9, 1 l Äther. Die Angaben im allgemeinen Teil dürften im wesentlichen genügen. *Analyse der Zersetzungsgase:* Absorbieren des Ätherdampfs durch Schwefelsäure, darauf des Äthylens mit rauchender Schwefelsäure. Butan: Charakterisierung durch seine „C-Zahl" aus dem CO_2-Volum nach dem Verbrennen mit Sauerstoff. Verhältnis $C_2H_4 : C_4H_{10}$ stets fast genau 1 : 1.

Abnahme der $Li \cdot C_4H_9$-Concentration (durch Titration bestimmt) innerhalb von 92 Stdn. auf 11% der Anfangsconcentration. Es wurde dann noch 72 Stdn. lang weiter gekocht. Gewinnung der Nebenprodukte. Der Versuch wurde sauer aufgearbeitet, der Äthylalkohol aus der Ätherschicht durch Wasser entfernt, der Äther nach Trocknung an einer 2-m-Kolonne (Füllung 2-mm-Wendeln aus 0,2-mm-V2A-Draht) abdestilliert und der Rückstand nochmals zur Entfernung von Alkoholresten mit Wasser gewaschen und getrocknet: 50 ccm. Die endgültige

Destillation an der 40-cm-Drehband-Kolonne lieferte 10 ccm Äther, 8 ccm n-Benzol 3 ccm Benzol (aus Li-butyl von der Herstellung), 6 ccm n-Octan. Zwischen Hexan, und n-Octan kein Haltepunkt eines etwa vorhandenen Isooctans. Jenseits des Octans keine definiert siedenden Substanzen mehr. Diese höher übergehenden Anteile entstehen regelmäßig bei der Darstellung des Lithium-butyls in Benzol als Nebenprodukte.

Lithium-butyl und Methyl-butyläther

Der von den Chemischen Werken *Hüls* bezogene Methyl-n-butyläther erwies sich bei einer Destillation an einer Kolonne nach einer Vorbehandlung durch längeres Kochen mit Natrium als sehr rein. Versuchsansatz: 250 ccm conc. (9—10 m) Lithium-butyl + 1 l Methyl-butyläther. Ausführung des Versuchs siehe allgemeiner Teil. Die flüchtigen Produkte wurden nach Verschwinden des Alkalialkyls zum Schluß durch Kochen unter Rückfluß (Sdp. 70°) restlos ausgetrieben. Erhalten insgesamt 55 g bei —80° kondensierbarer Produkte. Von diesen wurde eine Probe vollständig in ein Gasometer (Füllung Kochsalz-Lösung) verdampft und dann gasanalytisch untersucht: absorbierbar durch Schwefelsäure 22% (Butylen). Der Rest ist ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit der C-Zahl fast genau 4, also Butan. Gesamtmenge Butylen hiernach 12,1 g = 0,216 Mol, d. h. knapp 10% des $Li \cdot C_4H_9$.

Das im Kolben verbliebene Reaktionsgemisch behandelten wir mit Salzsäure (zweckmäßiger wäre eine Destillation vor Zersetzung der Alkoholate gewesen) und Wasser, trennten die Methyl-butyläther-Schicht ab und destillierten sie nach Trocknung an der oben schon erwähnten 2-m-Füllkörper-Kolonne. Bis zum Sdp. 70° des Methyl-butyläthers gingen 50 ccm über, aus denen an der Drehband-Kolonne 33 ccm reines *n-Pentan* gewonnen werden konnten. Anschließend folgte als Hauptfraktion der Methyl-butyläther (mit Hexan), und es blieben 195 ccm im Kolben zurück, die wiederum an der Drehband-Kolonne weiterdestilliert wurden. Hierbei erhielten wir zunächst noch 96 ccm Methyl-butyläther, dann der Reihe nach 8 ccm *Heptan* (Sdp. 98°), 8 ccm eines Azeotrops n-Octan-Butanol (Sdp. 109°) und 65 ccm n-*Butanol* (Sdp. 116—117°). Das Azeotrop gab nach Schütteln mit 65proc. Schwefelsäure etwa 4 ccm reines *Octan* vom richtigen Siedepunkt und n_D^{20}.

Alkylierung des Benzyl-methyläthers

Wir vermischten 50 g = 0,41 Mol Benzyl-methyläther mit 0,5 Mol = 69 g Butylbromid und tropften unter Rühren (Reaktionstemp. 30—40°) während 5 Stdn. 70 ccm conc. Lithium-butyl zu. Es schied sich zunächst eine Gallerte aus, dann wurde die Lösung wieder ziemlich klar und färbte sich gelblich. Später fiel ein weißer Niederschlag (LiBr) aus und nach Zugabe von 50 ccm Lithium-butyl (Äquivalenzpunkt) färbte sich die Lösung leicht rot. An diesem Punkt würde man die Reaktion wahrscheinlich am besten abbrechen. Wir gaben noch weitere 20 ccm der metallorganischen Verbindung zu und stellten fest, daß noch dauernd Reaktion unter Wärmeentwicklung stattfand.

Nach der üblichen Aufarbeitung (im Waschwasser fand sich das gesamte Brom in Ionenform, aber kein Methanol) destillierten wir das ölige Reaktionsgemisch im Claisenkolben einmal orientierend über: Es ging zunächst von 50 bis 200° ansteigend ein erheblicher Vorlauf von insgesamt 20,3 g über, der nicht weiter untersucht wurde. Dann folgte i. V. bei 13 mm zwischen 90 und 113° 35,5 g einer annähernd einheitlichen Substanz, anschließend 11,5 g 113—205°. Diese letzte Fraktion schied Kristalle ab, die, nach Umlösen aus Methanol, bei 142° schmolzen und sich hierdurch und durch die Analyse als *Hydrobenzoin-dimethyläther* erwiesen.

Die Hauptfraktion (90—113°, 13 mm) wurde an der 90-cm-Drehband-Kolonne i. V. weiterdestilliert. Hierbei schnitten wir nach einem Vorlauf von 5 ccm 25 ccm einer ganz konstant bei 104°/14 siedenden Substanz heraus: *Methyläther* des *Phenyl-butyl-carbinols*.

$C_{10}H_{15}(OCH_3)$ Ber. C 81,0 H 10,1 OCH_3 17,4
Gef. » 81,25 » 10,02 OCH_3 17,33

Durch Behandlung mit HBr-Eisessig in der Wärme und anschließend mit Zinkstaub erhält man leicht das S. 58 u. 92 schon beschriebene 1,2-*Diphenyl*-1,2-*dibutyl*-*äthan* vom Schmp. 80° (Mischprobe), womit die Konstitution sichergestellt ist.

XVIII. Addition von Lithium-alkylen an Äthylen

Von *K. Ziegler* und *H.-G. Gellert*

(Mit 1 Figur im Text)

Vor jetzt 21 Jahren haben K. Ziegler und K. Bähr[1]) die Addition von Alkali-alkylen an bestimmte Gruppen von C=C-Bindungen entdeckt und nach entsprechenden Versuchen den Umfang der Reaktion dahin beschrieben, daß nur konjugierte, einem Benzolkern benachbarte oder gewisse in entarteten aromatischen Systemen enthaltene Doppelbindungen der Reaktion fähig seien, ohne daß die Addition bei der Kombination eines jeden Kohlenwasserstoffs dieses Typs mit einer jeden alkali-organischen Verbindung auftreten müßte. Besonders an der Reaktion Lithium-butyl + Butadien ist später der wichtige Spezialfall eingehend studiert worden, daß jedes mögliche Additionsprodukt seinerseits für die ungesättigte Komponente wieder additionsfähig ist und somit stufenweise ein ganzes Heer von Lithium-Verbindungen bis hin zu Substanzen von grundsätzlich unbegrenzter Molekülgröße dargestellt werden kann.

An einfachen Olefinen wurde das Verhalten des Cyclohexens studiert. Es reagiert nicht, woraus — wie wir heute wissen vorschnell — der Schluß gezogen wurde, daß *Mono*-olefine der Addition von Alkali-alkylen nicht fähig seien. Es war damals noch nicht genügend bekannt, daß die Reaktionsfähigkeit des Äthylens durch Substitution, insbesondere durch Substitution in beiden CH_2-Gruppen, ganz entscheidend beeinflußt und in vieler Hinsicht stark abgeschwächt werden kann, sonst wären damals schon Versuche mit Monoalkyl-äthylenen und dem Äthylen selbst zur Kontrolle angestellt worden. Sie hätten allerdings bei der damals vermutlich allein angewandten Technik des Durchleitens von Äthylen durch Lösungen von Alkali-alkylen kein positives Ergebnis zeitigen können. Das geht schon aus dem in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Versuch der Zersetzung von Lithium-butyl in kochendem

[1]) B. 61, 253 (1928).

Diäthyläther hervor: Er liefert anstandslos fast die richtige Menge Äthylen, und es kann keine Rede davon sein, daß sich hier etwa Äthylen in größerem Umfange an noch unzersetztes Lithium-butyl addierte. Erst bei einer sehr sorgfältigen Aufarbeitung dieses Versuchs stößt man auf etwas *Hexan*, das wahrscheinlich aus Lithium-hexyl entstanden ist, für das aber auch eine Bildung aus Lithium-butyl unter Mitwirkung des metallierten Diäthyläthers (s. die vorangehende Arbeit) in Betracht gezogen werden muß.

Monoalkyl-äthylene (α-Olefine) addieren sich auch nach neuesten Erfahrungen nicht oder höchstens so langsam an Lithium-alkyle, daß die Reaktion jedenfalls nur sehr schwer wird nachgewiesen werden können. Derartige Versuche wären daher vor 21 Jahren gleichfalls nicht anders ausgefallen als heute.

Im Verlaufe unserer Versuche über die thermische Zersetzung von Lithium-alkylen stießen wir allerdings auf Erscheinungen, die wir zunächst so deuten zu sollen glaubten, daß Buten-(1), also ein typisches α-Olefin, Lithium-butyl — wenn auch nur äußerst langsam — zu addieren vermöchte. Wir sind heute zwar davon überzeugt, daß die entsprechenden Beobachtungen in der ursprünglichen Form auf Täuschung beruhten und daß uns ein Nachweis dieser Addition bisher nicht gelungen ist. Wir zogen aber zunächst jedenfalls den Schluß, daß, wenn α-Olefine diese Reaktion andeutungsweise gäben, sie dann beim Äthylen unbedingt und in viel stärkerem Maße auch existieren müsse. Die noch umstrittene oder gar falsche Voraussetzung führte hier zu einem richtigen Schluß: Äthylen gibt in der Tat als bisher einziges Monoolefin die Additions-Reaktion mit Lithium-alkylen, und dieser Vorgang ist ein getreues Analogon des vom Butadien her bekannten Typs: Man kann stufenweise ein Äthylen nach dem anderen addieren und der Reihe nach eine ganze Serie von Lithium-alkylen steigender Molekulargröße herstellen. Im Gegensatz zu den bekannten Versuchen am Butadien sind aber die Additionsprodukte keine kompliziert gebauten, vielfach ungesättigten und mannigfach verzweigte Substanzen, sondern völlig normale äthylen-homologe gesättigte Lithium-alkyle. Das hat für die synthetische Bedeutung der Reaktion bestimmte wichtige Konsequenzen.

$$C_4H_9 \cdot Li + n\,CH_2 : CH_2 = C_4H_9 \cdot (CH_2 \cdot CH_2)_nLi$$

Die Reaktion zwischen Lithium-alkylen und Äthylen tritt in Erscheinung, wenn man das Äthylen unter höherem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur anwendet. Geht man vom conc. (8—10 molaren) Lithium-butyl aus, so wird bei 200 Atm. Äthylen die Addition an der Druckabnahme von etwa 60° ab merklich. Sie verläuft aber immer noch sehr langsam. Zur Beschleunigung müßte man die Temperatur weiter erhöhen. Dem sind aber bald dadurch Grenzen gesetzt, daß, etwa von 80° ab, der thermische Zerfall der Lithium-alkyle in α-Olefine und Lithium-hydrid einsetzt. Es ist leicht einzusehen, daß sich dann den

gebildeten höheren Lithium-alkylen in steigendem Maße die entsprechenden α-Olefine beimengen müssen, ebenso auch die Paraffine, die ja, wie S. 180 gezeigt, nebenher beim Zerfall der Lithium-alkyle auftreten, d. h. mit steigender Temperatur geht zwar die Addition des Äthylens schneller, zugleich aber wird der Gesamtprozeß immer komplizierter, und das Endprodukt ist lediglich eine Mischung von Lithium-hydrid mit Olefinen, Paraffinen und Harzen.[1a])

Man muß daher, will man wirklich intakte höhere Lithium-alkyle erhalten, unter den geschilderten Bedingungen sehr vorsichtig mit der Temperatur und der allenfalls möglichen Reaktionsgeschwindigkeit lavieren.

Das ist nicht so sehr notwendig, wenn man nicht mit reinen Lithium-alkylen, sondern mit deren ätherischen Lösungen arbeitet. Für länger dauernde Versuche verzichten wir wegen der bekannten Zersetzungen gern auf Äther als Lösungsmittel für Lithium-alkyle, und deshalb haben wir die Versuche mit Äthylen zuerst mit conc. Lithium-butyl begonnen. Es zeigte sich dann aber, daß Äther hier wie in anderen Fällen die metallorganische Reaktion in einem so erstaunlichen Ausmaß beschleunigt, daß die Zersetzung der Alkali-Verbindungen durch Äther, deren Geschwindigkeit wir ja aus den Versuchen S. 188 kannten, demgegenüber gar nicht ins Gewicht fallen kann. Dementsprechend wird Äthylen bereits unter mäßigem Druck von ätherischem Lithiumalkyl bei Zimmertemperatur aufgenommen und die Reaktion geht sehr rasch, wenn man einige 100 Atm. Äthylen verwendet.

Es bilden sich Mischungen von äthylen-homologen normalen Lithium-alkylen, deren durchschnittliche Molekulargröße von der verwandten Äthylen-Menge abhängt. Die Lithium-alkyle bleiben intakt und werden während der kurzen Versuchsdauer praktisch kaum durch den Äther verändert.

Es sei an dieser Stelle vermerkt, daß die in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Versuche mit Dimethyläther im Zusammenhang mit diesen Reaktionen des Äthylens begonnen worden sind. Haben sie zwar nicht das ursprünglich gewünschte Resultat - beschleunigte Darstellung beständiger Lösungen höherer Lithium-alkyle in Dimethyläther — ergeben, so waren sie doch, wie gezeigt, in anderer Hinsicht von Interesse.

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß mit dieser Addition von Äthylen an Lithium-alkyle wohl die primitivste und in ihrem Ausmaß zugleich wirksamste Reaktion der Kettenverlängerung auf Basis der metallorganischen Synthese gefunden ist. Dabei kann man von jedem gerad-

[1a]) Anm. b. d. Korrektur: Neuerdings haben Goubeau und Rodewald (Z. anorg. Chem. **258**, 166, 167, 172 ff. [1949]) bei der thermischen Zersetzung des Beryllium diäthyls die Bildung von Butylen und höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffen festgestellt. Diese Substanzen dürften sich aus Äthylen (als primärem Zersetzungsprodukt) und Berylliumdiäthyl in einer den Reaktionen der Li-alkyle analogen Weise bilden. Auch Berylliumalkyle vermögen offenbar Äthylen zu addieren.

zahligen Lithiumalkyl ausgehend die Reihe der geradzahligen, von jedem ungeradzahligen Lithium-alkyl her die Reihe der ungeradzahligen Lithium-alkyle aufbauen. Diese besitzen ihre normale hohe Reaktionsfähigkeit und können mit verschiedenen Reagentien sofort in Mischungen entsprechender homologer Reaktionsprodukte verwandelt werden. So sind etwa, um nur einige Beispiele zu nennen, zugänglich: Paraffine, α-Olefine (durch Zersetzung i. V. oder durch Umsatz mit Allyhalogenid) primäre Alkohole, Säuren, jeweils je nach Wunsch in der geradzahligen oder ungeradzahligen Reihe.

Von den verschiedenen Möglichkeiten haben wir bisher die Synthese der primären Alkohole von $C_6H_{13}OH$ bis $C_{12}H_{25}OH$ und von $C_7H_{15}OH$ bis $C_{13}H_{27}OH$ aus Lithium-propyl bzw. Lithium-butyl, Äthylen und Paraformaldehyd verwirklicht. Die Gesamt-Ausbeuten sind dabei sehr gut. Die Isolierung der reinen Einzel-Individuen ist ein Problem, das die Beherrschung der modernen Feindestillations-Technik erfordert, das dann aber auch ohne jede Schwierigkeit gelöst werden kann: Wir vermochten in jeweils einer einzigen Destillation bei verschwindend kleinen Zwischenfraktionen die praktisch reinen und einheitlichen Individuen der gerad- und ungeradzahligen Reihe zu isolieren, was aus der Destillierkurve der Reaktionsprodukte eines solchen Versuchs gemäß folgender Figur hervorgeht.

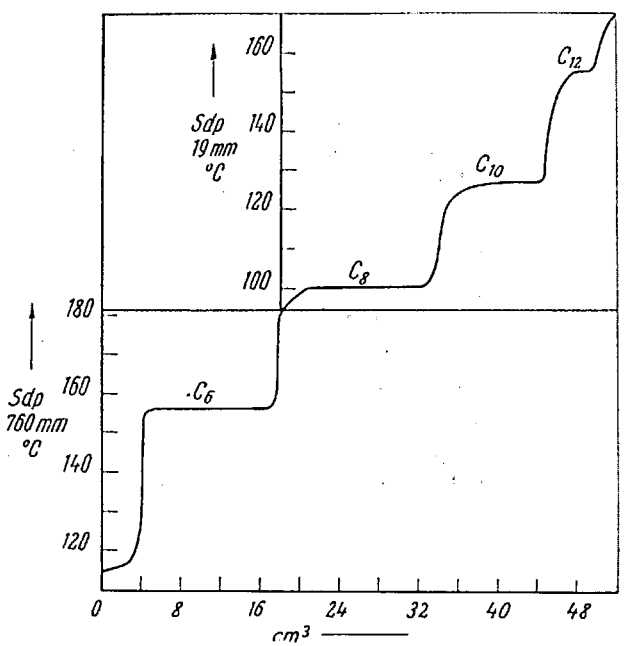


Fig. 1. Siedekurve der geradzahligen Alkohole aus $C_3H_7 \cdot Li + n\,C_2H_4 + CH_2O$

Mit dieser Synthese der Alkohole ist gleichzeitig die der *Carbonsäuren* gegeben, da man die Alkohole leicht durch Erhitzen mit Ätzkali in die Säuren überführen kann. Die direkte Umwandlung der Lithium-Verbindungen in Säuren mit CO_2 haben wir noch nicht geprüft, da es bekannt ist, daß diese Reaktion kompliziert verlaufen kann und keineswegs immer glatt geht. Hier wären wohl zunächst noch Versuche über die zweckmäßigste Form der Umsetzung notwendig.

Die neue Reaktion führt hiernach leicht in das Gebiet von Substanzen hinein, deren Aufbau aus kleinen Bausteinen in durchsichtiger Reaktion lange Zeit als ein besonders schwieriges synthetisches Problem angesehen worden ist. Sie bedient sich dabei allerdings eines Verfahrens, das mit Hinblick auf die natürlich vorkommenden höheren Fettsäuren keinesfalls als irgendwie „zellmöglich" angesehen werden kann.

Als bisher wohl eleganteste und zugleich am ehesten der Natur abgelauschte Synthese höherer Fettsäuren oder der zugehörigen Aldehyde und Alkohole können die Reaktionen gelten, die die Selbstkondensation des Crotonaldehyds unter dem Einfluß von Piperidin-acetat zum Ausgangspunkt haben und über deren letzte Ausgestaltung kürzlich Ch. Grundmann[2]) berichtet hat. Da die nach diesem Verfahren zu erhaltenden Produkte bzw. Zwischenprodukte sich um je 4 Kohlenstoffatome unterscheiden, ist die Gewinnung einheitlicher Individuen sicher in mancher Hinsicht einfacher als bei unserem Prozeß. Auf der anderen Seite ist aber die Reaktion, wenn man das Schicksal des Crotonaldehyds als des Haupt-Ausgangsstoffs betrachtet, alles andere als glatt. Bei einem summarischen Verfahren — Hydrierung der rohen Kondensations-Produkte des Crotonaldehyds — hat Grundmann allerdings Mischungen höherer Fettalkohole mit 12—20 C-Atomen in Mengen von 25—30% des eingesetzten Aldehyds erhalten. Allein reine Individuen ließen sich hieraus „ebensowenig abtrennen wie aus den Produkten der Paraffin-oxydation" (obwohl diese doch um jeweils nur 1 C-Atom verschieden sind!), wahrscheinlich infolge der Anwesenheit cyclischer Isomerer. Bei der hier beschriebenen Reaktion des Äthylens ist die Kettenverlängerung selbst im Gegensatz zur Crotonaldehyd-Kondensation ein ganz glatt verlaufender Prozeß und die Synthese kann ebenso leicht in die geradzahlige wie ungeradzahlige Reihe gelenkt werden, sie gestattet es auch, nach Wunsch mancherlei andere funktionelle Abkömmlinge der Paraffine herzustellen.

Die Addition von Äthylen an Lithium-alkyle steht aber auch noch mit einem anderen Problem in Zusammenhang. Die durchschnittliche Molekulargröße der Reaktionsprodukte wächst mit steigender Äthylenmenge. Wie aber sieht es mit der Verteilung der Stoffmengen auf die einzelnen Individuen aus? Wo wird jeweils der Schwerpunkt der Reaktionsprodukte liegen?

Geht man von einem Lithium-alkyl von genügend großer Kettenlänge, etwa LiC_3H_7 oder LiC_4H_9 aus, so wird offenbar die Reaktionsgeschwindigkeit des Äthylens mit den Ausgangsstoffen und allen möglichen Additionsprodukten praktisch gleich groß sein: Die Reaktionsgeschwindigkeiten homologer Verbindungen ändern sich nur bei den ersten Gliedern

[2]) B. 81, 510 (1948); dort auch weitere Literatur.

und werden mit steigender Kettenlänge bald konstant. Man hat also die Verhältnisse, daß in jedem Augenblick jedes organisch gebundene Lithium-Atom die gleiche Chance hat, ein Äthylen zu fixieren. Man kann durch ziemlich einfache Überlegungen finden, wie die Stoffverteilung auf die einzelnen Individuen unter diesen Umständen nach Fixierung von bestimmten Mengen Äthylen aussehen muß. Nach Addition des 1. Mols Äthylen sind zu erwarten (in Bruchteilen der Gesamt-Molekülzahlen):

Ausgangs-Li-alkyl	Additionsprodukte von 1	2	3	4	n	Mol Äthylen
$\frac{1}{e}$	$\frac{1}{e}$	$\frac{1}{2!e}$	$\frac{1}{3!e}$	$\frac{1}{4!e}$ ...	$\frac{1}{n!e}$	

oder, in Molproz.:

37,0	37,0	18,5	6,2	1,55 ...	

Für 2 Mole folgt dann weiter:

$\frac{1}{e^2}$	$\frac{2}{e^2}$	$\frac{2}{e^2}$	$\frac{4}{3}\frac{1}{e^2}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{e^2}$	$\frac{1}{15}\frac{1}{e^2}$	

oder, in Molproz.:

13,6	27,2	27,2	18,2	9,1	3,6	

Die möglichst quantitative Aufarbeitung (analytische Feindestillation) eines 1 : 2 Ansatzes von Lithium-propyl + Äthylen lieferte in Form der mit Formaldehyd erhaltenden Alkohole in Molproz.:

C_4	C_6	C_8	C_{10}	C_{12}
10,2	27,5	25,3	14,0	6

was recht gut mit der theoretischen Voraussage übereinstimmt. Die Voraussetzung, daß alle homologen Lithium-alkyle gleich schnell reagieren, dürfte also stimmen. Dabei nehmen die *Gewichts-Prozente* natürlich mit steigendem Molgewicht weniger stark ab als die Mol-Procente. Auch für größere Mengen fixierten Äthylens lassen sich die zu erwartenden Verteilungen angeben, doch sei hier auf die Wiedergabe verzichtet.

Zum Schluß wollen wir im Zusammenhang mit den hier mitgeteilten Ergebnissen noch kurz auf einige Befunde anderer Autoren hinweisen:

Gemäß einer Beobachtung von L. M. Ellis[3]) kann man Äthylen durch Erhitzen mit Lithium-alkylen und Nickelpulver polymerisieren. Diese Beobachtung betrifft ausschließlich die Darstellung von Poly-äthylen höheren Molekulargewichts, und ist so wenig in den Einzelheiten geklärt, daß aus ihr ein Rückschluß auf die Existenz der glatten Addition von Äthylen an Li-alkyle unter Bildung einer Reihe homologer Alkali-Verbindungen nicht ohne weiteres möglich war.

[3]) US. Pat. 2, 212, 155. — C. 1941, II, 542.

Ein näherer Zusammenhang läßt sich aber — post festum — zwischen unseren Beobachtungen und solchen neueren Datums von G. M. Whitman[4]) sowie von W. V. Freed[5]) feststellen. Hier wird z. B. die Anlagerung von Toluol und Propylen an Äthylen zu Propyl- und Amylbenzol bzw. zu „Penten" und „Heptylen" bei hoher Temperatur unter dem Einfluß von Alkali-metallen und ähnlich wirkenden Agentien beschrieben.

Diese Reaktion ist wohl ein Analogen der schon lange bekannten Anlagerung von Toluol, Tetralin und dgl. an Butadiene unter ähnlichen, jedoch im allgemeinen milderen Bedingungen[6]). Der eine von uns hat diese letzte Reaktion bereits vor einiger Zeit so gedeutet[7]), daß (im Falle des Toluols) Natrium-benzyl der eigentliche Reaktionsvermittler sei. Es bewirkt nach dem Schema der Kettenreaktion:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Na + \text{Butadien} \rightarrow = C_6H \cdot CH_2 \cdot (Bu) \cdot Na$$

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot (Bu) \cdot Na + C_6H_5CH_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot (Bu) \cdot H + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Na$$

die Anlagerung von Toluol an Butadien. Sehr ausführlich ist von K. Ziegler und L. Jacob[8]) in dem Zusammenhang auch die Anlagerung von Triphenylmethan an Butadien bei Gegenwart von Triphenylmethyl-natrium studiert worden.

Da sich nach der oben zuerst zitierten jüngeren amerikanischen Erfindung Äthylen dem Butadien in seinem Verhalten anschließt, hätte man hieraus auf eine Reaktionsfähigkeit des Äthylens mit dem Alkali-alkyl schließen können.

Die Darstellung von Mischungen wohl definierter äthylen-homologer, langkettiger, aliphatischer Verbindungen aus Äthylen ist schließlich in den letzten Jahren in verschiedener Weise mit Hilfe von *Radikal*-Ketten-Reaktionen verwirklicht worden: Hopf[9]) hat bei der Emulsions-Polymerisation des Äthylens neben Poly-äthylen auch Alkohole z. B. Octylalkohol sowie auch Glykol erhalten. Diese Prozesse zeichnen sich durch überraschende Einfachheit der Durchführung aus, können aber nicht als Synthesen gewertet werden, die auf die Bildung einer einheitlichen Substanzklasse ausgerichtet sind, wenn die Dinge auch technisch, bei Verwertung sämtlicher entstandener Produkte zu irgendeinem Zweck, anders aussehen mögen.

Bemerkenswerter erscheinen uns in dem Zusammenhang die sog. „Telomerisationen"[10]), bei denen z. B. aus Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff[11]) oder Acetaldehyd[12]) und Äthylen bei Gegenwart von Radikal-Bildnern der Reihe nach Substanzen der Typen

$$H(CH_2 \cdot CH_2)_n \cdot CCl_3$$
$$Cl(CH_2 \cdot CH_2)_n \cdot CCl_3$$
$$H(CH_2 \cdot CH_2)_n \cdot COCH_3$$

entstehen, die mannigfacher Umwandlungen in andere langkettige aliphatische Verbindungen zugänglich sind.

---

[4]) U. S. Pat. 2, 448 641 Chem. Abstr. 43, 1057[f] (1949).

[5]) US. Pat. 2, 466, 694. — Chem. Abstr. 43, 5640[g] (1949).

[6]) D.R.P. 557, 514, Brit. P. 315, 312; 315, 512. — C. 1930, I, 2161; 1931, I, 852, Frdl. 19, 623. — C. 1937, I, 1808; II, 1355 (Orig. russ.)

[7]) Handbuch der Katalyse, Wien 1943. Bd. 7, 1. Hälfte, S. 131 f.

[8]) A. 511, 45 (1934).

[9]) Z. Angew. Ch. A. 59, 173, (1947); Kunststoffe 37, 31 (1947).

[10]) Vgl. Chem. Abstr. 1946, 1865[4], 2469[7], 3463[3], 3628[9], 3630[1], 5585[9]; — 1947, 1122[i].

[11]) Am. Soc. 70, 2529 (1948).

[12]) K. Ziegler, Brennstoff Chemie 30, 181 (1949). Hier auch weitere Literatur zu den Gegenständen der beiden vorhergehenden Fußnoten und zur „Telomerisation" überhaupt.

Es gibt daher heute vom Äthylen her schon eine ganze Reihe brauchbarer Lösungen des Problems der Synthese langkettiger, an den Enden funktionell abgewandelter Paraffine, und es mag sein, daß unser Aufbau der höheren Lithium-alkyle mit Äthylen in der historischen Entwicklung zu spät gefunden worden ist, um — und sei es auch nur für Laboratoriumszwecke — gegenüber diesen sehr glatt verlaufenden und experimentell einfacheren Reaktionen noch besondere Beachtung zu verdienen. Die Ergänzung unserer Kenntnis der metallorganischen Reaktionen durch einen neuen besonders instruktiven synthetischen Prozeß dürfte gleichwohl Interesse bieten.

Beschreibung der Versuche

Von unseren verschiedenen zum Studium der Reaktion zwischen Lithium-alkylen und Äthylen angestellten Versuchen beschreiben wir nur die Darstellung homologer Alkohole der gerad- und ungeradzahligen Reihe.

Geradzahlige Reihe. 2,5-Mol Lithium-propyl befanden sich in 550 bis 600 ccm Äther in einem 1-l-Schüttelautoklaven. Wir kühlten diesen auf —20° und drückten dann aus kleinen mit Äthylen gefüllten und vorher gewogenen Stahlflaschen 5 Mol Äthylen hinein. Der Autoklav zeigte dann bei —10° 55 Atm. Druck, anschließend bei 37° (warmes Wasser) 330 Atm. Dann legten wir den vorgewärmten Autoklaven ins Schüttelgestell und schüttelten. Nach 45 Minuten war die Innentemperatur spontan auf 53° gestiegen und der Druck auf 90 Atm. abgefallen. Nach weiteren 2½ Stdn. betrugen Druck und Temperatur 20 Atm. bzw. 40°. Anschließend schüttelten wir noch ohne Heizung über Nacht, worauf dann bei Zimmertemperatur das Manometer keinen Überdruck mehr anzeigte. Wir drückten dann den Autoklaven-Inhalt bei weiterhin geschlossenem Deckel durch eine passend vorgesehene, zunächst verschraubte Öffnung unter Stickstoff in einen Glaskolben heraus — fast farblose leicht getrübte Lösung — und spülten den Autoklaven nochmals mit etwas absol. Äther aus.

In die Lösung trugen wir dann unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre fein pulverisierten und gut getrockneten Paraformaldehyd ein, bis keine Reaktion mehr eintrat (etwa 100 g), und kochten dann noch 1 Std. unter Rückfluß. Anschließend wurde der Äther abdestilliert und der feste Rückstand der Lithiumalkoholate zunächst i. V., dann im Hochvakuum bis 160° erhitzt, wobei kleine Mengen flüchtiger Produkte übergingen.

Die trockenen Alkoholate trugen wir in verd. Salzsäure ein und isolierten die freigesetzten Alkohole mit Äther. Erhalten 236 g Rohalkohole bis zum Sdp.$_{20}$ 200°. Bei der Destillation verblieben 15 g Rückstand. Aus den Rohalkoholen wurden zunächst 12 g Butanol abgetrieben, der Rest, 224 g, enthielt 14,08% Sauerstoff (direkt bestimmt) und hatte demnach ein Durchschnittsmolgew. von 114. Es lagen hiernach 1,97 Mol Alkohole vor bzw. einschl. Butanol 2,13 Mol. Beachtet man, daß die Lithium-alkyle insgesamt etwa 30 Stdn. mit Äther in Berührung waren, daß auch der Destillations-Rückstand noch Alkoholanteile enthalten haben wird, und daß auch gewisse Verluste unvermeidlich sind, so stimmt das gut mit der Menge des eingesetzten Lithium-propyls überein. 50 g = 61 ccm der Rohalkohole werden am 40-cm-Drehband destilliert. Das Ergebnis gibt die

Fig. im allgemeinen Teil wieder. Daß in den einzelnen „Stufen" praktisch die reinen normalen Alkohole C_6, C_8, C_{10} und C_{12} vorlagen, ergibt sich aus den von uns bestimmten Schmelzpunkten, die wir zu bzw. —47,2°; —15,9°; + 5°; + 21° fanden, während in der Literatur —51°,6; —16°,3; + 6°,4 und 24° verzeichnet ist. Außerdem gaben unsere Präparate sämtlich stimmende Analysen. Von insgesamt 61 ccm wurden nach Ausweis der Fig. 1 im allgemeinen Teil etwas über 50 ccm destilliert. Der Rest ist teils Destillations-Verlust, teils Destillations-Rückstand. Bei Einsatz der Gesamtmenge unserer 224 g Alkohole wäre es vermutlich leicht gewesen, auch noch mindestens den Alkohol C_{14} rein zu isolieren. In Anbetracht der notwendigen langen Destillationsdauer haben wir hierauf verzichtet.

Ungeradzahlige Reihe. Der Versuch wurde im wesentlichen ähnlich dem vorigen angestellt. Eingesetzt 170 ccm conc. Li-butyl (in Benzol hergestellt) + 350 ccm Äther. Äthylen-Menge vor dem Versuch nicht genau bestimmt (mit Kompressor bei Zimmertemperatur ohne Schütteln bis 490 Atm. aufgepreßt). Beim Schütteln stieg die Temperatur im Autoklaven auf 30°, der Druck auf 520 Atm. Bei weiterem Schütteln stieg die Temperatur in 6 Min. spontan auf 39°, der Druck fiel auf 440 Atm. Nach 2½ Stdn. wurden noch 27° und 238 Atm. beobachtet. Jetzt preßten wir wieder Äthylen bis 475 Atm. auf (Temp. 31°) und schüttelten weiter. Nach Aufpressen von Äthylen bis 470 Atm. nur noch geringer Temperaturanstieg. In 17 weiteren Stunden fiel der Druck endgültig auf 70 Atm. ab, worauf der Versuch unterbrochen wurde.

Der Versuch ist im ganzen nicht so exakt aufgearbeitet worden wie der hier zuerst beschriebene, da er der erste dieser Art war und wir Teile der Reaktionsprodukte zum Ausprobieren der besten Aufarbeitungs-Verfahren entnehmen mußten.

Wir erhielten schließlich 123 g Rohalkohole, die wir zunächst durch eine rohe Destillation in einige Vorfraktionen zerlegten:

I. 119—140° (63 mm), 5,2 g; II. 112—175° (17 mm) 44 g; III. 95—180° (10^{-3} mm) 43 g; IV. bis 250° (10^{-3} mm) 20,5 g; Rückstand 10 g.

Die Fraktionen III und IV wurden fest. I und II wurden wieder vereinigt und mit 100 ccm Acetanhydrid 7 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Wasser behandelt und aufgearbeitet. Erhalten 50,2 gr Ester. (Von der vorherigen Veresterung versprachen wir uns eine Erleichterung der Destillation, was aber nur bedingt richtig ist.) Bei einem dem durch Fig. 1 wiedergegebenen ganz ähnlichen Destillationsverlauf erhielten wir nach wenigen Tropfen des *Heptanol-acetats* 11 ccm reines *Nonanol-acetat* (Sdp. 90°/$_5$, $C_{11}H_{22}O_2$ Ber. C 71,00 H 11,82 Gef. C 71,01, H 11,78); 16 ccm reines *Undecanol-acetat* (Sdp. 119°/$_5$, $C_{13}H_{26}O_2$ Ber. C 72,90 H 12,15 Gef. C 72,93 H 12,62); 10 ccm reines *Tridecanol-acetat* (Sdp. 143°/$_5$, $C_{15}H_{30}O_2$, Ber. C 74,40 H 12,40 Gef. C 74,33 H 12,42). Die Übergangsfraktionen machten nur einige wenige ccm aus. Die reinen Ester wurden verseift, wobei leider das Nonanolacetat verlorenging, und die Alkohole isoliert. Unser *Undecanol* zeigte Schmp. 12°,5 (Lit. 11°, 16°, 19°), unser *Tridecanol* 32° (Lit. 30°,5).

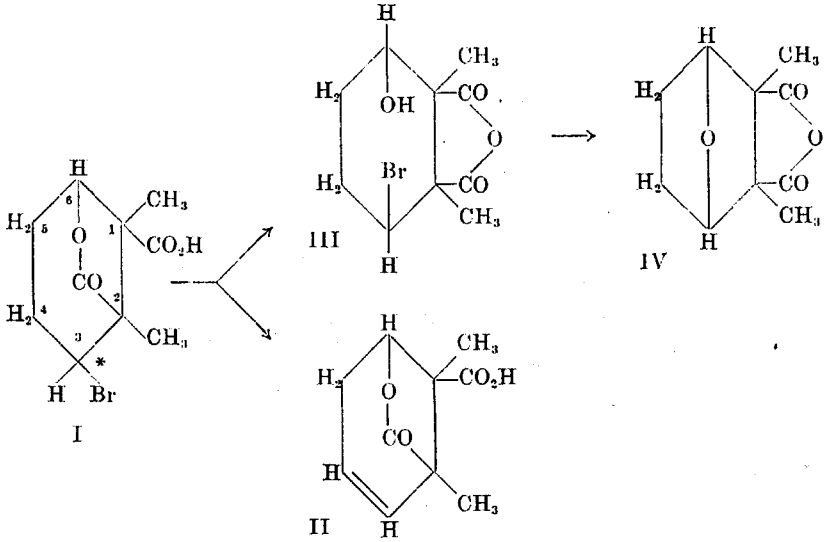
Es ist aus dem ganzen Verlauf dieses Versuches ersichtlich, daß offenbar mehr Äthylen als 2 Mol pro Mol Li · C_4H_9 reagiert hatte. Auf Herausarbeitung weiterer Einzel-Individuen der höheren Alkohole haben wir verzichtet, sie wäre bei entsprechendem Substanzaufwand sicher leicht zu erreichen.

Synthetische Versuche in der Gruppe des Cantharidins

Von *K. Ziegler*, *W. Flaig* und *G. Velling*.[1])

I.

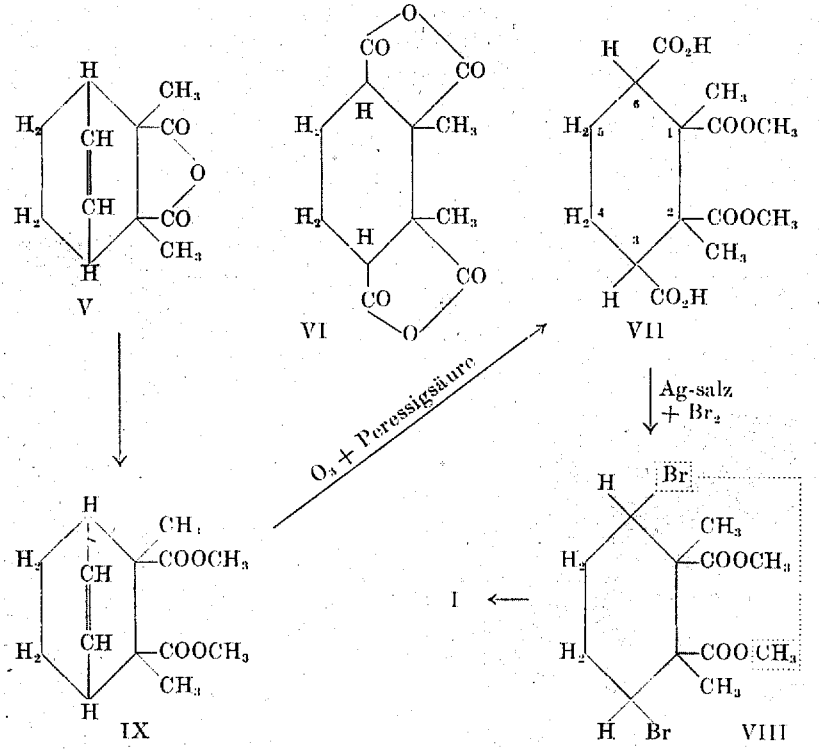
Die Synthese des Cantharidins (IV), über die vor 7 Jahren[2]) berichtet wurde, beruhte in der Endphase auf der thermischen Zersetzung der „*epi*"-Hydrobromcantharsäure (I). Diese Substanz spaltet dabei einerseits unmittelbar Bromwasserstoff ab unter Bildung von Cantharsäure (II), andererseits tritt zunächst Umlagerung zu III ein, worauf dann wieder unter HBr-Verlust Cantharidin (IV) entstehen kann. Cantharsäure war das mit über 90% d. Th. zu erhaltende Hauptprodukt. Die Cantharidin-Bildung machte nur etwa 2% aus.



Die *epi*-Hydrobrom-cantharsäure (I) ist ein Raumisomeres der eigentlichen Hydrobrom-cantharsäure selbst, die aus Cantharidin, d. h. bisher ausschließlich aus dem Naturstoff, mit Bromwasserstoff erhalten worden ist. Die Verschiedenheit der zwei Säuren beruht darauf, daß am Kohlenstoffatom 3 (*) zwei Anordnungen für H und Br möglich sind. Die echte Hydrobrom-cantharsäure erleidet in der Hitze eine der obigen gleichartige Zersetzung, doch bildet sich dabei Cantharidin mit etwa 50% d. Th. Nach Lage der Dinge bedeutete das jedoch nur eine Teilsynthese.

[1]) Aus der Dissertation gleichen Titels von G. Velling, T. H. Aachen, 1948.
[2]) A. 551, 1 (1942).

Die Totalsynthese würde sich wesentlich verbessern lassen, wenn man die echte Hydrobrom-cantharsäure ohne Verwendung des natürlichen Cantharidins darstellen könnte. Eine eventuelle Möglichkeit hierzu ist in der ersten Publikation[3]) schon angedeutet. Die *epi*-Hydrobrom-cantharsäure entstand — zunächst in Form des Methylesters (vgl. VIII) — beim Abbau des Silbersalzes der Säure VII mit Brom. Diese Säure ließ sich ihrerseits auf das Produkt der Zusammenlagerung von Cyclohexadien-(1,3) und Maleinsäureanhydrid (V) zurückführen, bei dessen Oxydation sie über das doppelte Säureanhydrid VI hinweg entstand:



Die Säure VII enthielt dabei die zwei freien Carboxyle in 3 und 6 in gegenseitiger *cis*-, aber in *trans*-Stellung zu den 2 veresterten Carboxylen an C_1 und C_2, obwohl ursprünglich (im Anhydrid VI) sämtliche Carboxyle auf einer Seite der Ringebene gelegen hatten. Im Verlaufe der zur Darstellung von VII notwendigen Operationen war Umlagerung an C_3 und C_6 eingetreten.

[3]) l. c. S. 44.

Es ist früher nun erwogen worden, ob der Silbersalz-Brom-Abbau vielleicht bei anders konfigurierten Formen der Säure VII anders verlaufen und möglicherweise zur echten Hydrobrom-cantharsäure führen könne.

Läßt man die räumliche Anordnung an C_1 und C_2 unverändert — sterische Umlagerungen an den quartären C-Atomen sind nicht möglich —, so sind außer der schon genannten noch 2 weitere raumisomere Formen von VII denkbar: Eine mit CO_2H bzw. CO_2CH_3 an C_1, C_2 und C_3 in *cis*, und *trans* an C_6 und eine mit sämtlichen derartigen Gruppen in *cis*. Ein *cis*-„Dimethylester" der 4-fach-*cis*-Tetracarbonsäure ist früher schon beschrieben worden. Er wurde aber nicht kristallin erhalten und war, wie wir heute wissen, sicher nicht rein[4]).

Ein einfacher neuer Weg zu seiner Darstellung bot sich nun im Ozon-Peressigsäure-Abbau[5]) des Esters IX aus dem Anhydrid V. Man gelangt auf diesem Wege unschwer in guter Ausbeute zu einem gut kristallisierenden 1,2-Dimethylester der vierfach-*cis*-Tetracarbonsäure. Der Schmp. liegt bei 201° und ist dem des gewöhnlichen „*trans*-Dimethylesters" (1,2-*cis*, 3,6,-*trans*), der bei 208° schmilzt, recht ähnlich. Die intakte *cis*-Konfiguration läßt sich aber beweisen: Kochen mit Essigsäureanhydrid führt zum Dianhydrid VI zurück, mit Diazomethan entsteht ein Tetramethylester vom Schmp. 108—110°, der beim Kochen mit Methylat eine weitere Substanz vom gleichen Schmp. liefert, die aber jetzt mit einer nicht mit Alkali behandelten Probe eine Depression von 18° gibt, ganz entsprechend den gleichartigen Beobachtungen von Ziegler, Schenck, Krockow u. a.[4]). Unser mit Diazomethan erhaltener Tetramethylester ist also noch umlagerungsfähig, wie das für alle *cis*-Derivate dieser Art zutrifft.

Den 3. noch ausstehenden Dimethylester der Tetracarbonsäure (1,2,3-*cis*, 6-*trans*) zu erhalten, war bisher nicht möglich. Man müßte eines der Carboxyle der 4fach *cis*-Säure in 3 oder 6 partiell umlagern, und das ist nicht einfach.

Der Silbersalz-Brom-Abbau unseres neuen 4fach-*cis*-Dimethylesters führte ebenfalls ausschließlich zur „*epi*"-Hydrobrom-cantharsäure, für die Synthese des Cantharidins war also nichts Entscheidendes gewonnen. Immerhin bedeutet das neue Oxydationsverfahren, das von IX direkt zu einer Vorstufe des Abbaus führt, gegenüber dem früheren langwierigen, mehrstufigen Prozeß einen Gewinn.

Ein Zusammenhang zwischen den räumlichen Anordnungen vor und nach dem Silbersalz-Brom-Abbau besteht somit offenbar nicht. In Anbetracht des sehr gewaltsamen Eingriffs dieses Abbauverfahrens kann das kaum verwundern. Dies Ergebnis steht in Einklang mit Resultaten von Arnold und Morgan[6a]), Arens, Campbell und

[4]) l. c. S. 35.
[5]) Vgl. H. Wilms, A. **567**, 96 (1950).
[6a]) Am. Soc. **70**, 4248 (1948).

Kenyon[6b]), sowie Bell und Smyth[6c]), die neuerdings übereinstimmend an einem von dem unsrigen ganz verschiedenen Versuchsmaterial feststellten, daß beim Silbersalz-Brom-Abbau die Ausgangs-Konfiguration ohne Einfluß auf den Bau der Reaktionsprodukte ist.

Die nunmehr verbesserte Zugänglichkeit der „*epi*"-Hydrobromcantharsäure haben wir dazu benutzt, um zu prüfen, ob die Substanz nicht vielleicht in ihr Stereoisomeres umgelagert oder in Hydrojodcantharsäure umgewandelt werden kann. Die letzte Absicht suchten wir durch Erhitzen mit Natriumjodid in Aceton bei 150° zu verwirklichen. Wenn beim erhofften Austausch von Brom gegen Jod Waldensche Umkehrung einträte, müßte echte Hydrojod-cantharsäure entstehen. Es trat aber überhaupt keine Umsetzung ein.

Nicht anders verliefen ähnliche Versuche mit Natriumbromid in Aceton: Bei reversiblem Austausch des Halogens zwischen Salz und *epi*-Säure war auf dem Wege einer Inversion eine partielle oder vollständige Umlagerung denkbar. Die gewünschten Effekte treten aber bis 150° hinauf nicht ein. Bei noch höheren Temperaturen fand Zersetzung statt.

Schließlich versuchten wir den Austausch von Brom gegen Hydroxyl durch Kochen der *epi*-Säure mit Silber-perchlorat in Wasser. Die — außerordentlich langsam verlaufende — Reaktion führt ausschließlich zu Cantharsäure.

II.

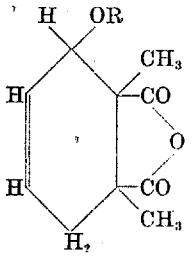
Nach dem Bekanntwerden der 1-Alkoxy-butadiene und der Erweiterung des Bereichs ihrer Anwendung als Komponenten für Diensynthesen durch den „Methylenblaueffekt"[7]) war es naheliegend, die Zusammenlagerung von 1-Alkoxy-butadienen mit Dimethylmaleinsäureanhydrid zu Verbindungen vom Typ X mit dem Kohlenstoffgerüst des Cantharidins zu versuchen.

Tatsächlich gelang es einem von uns (F.) schon vor Jahren, das Äthoxyderivat Xb in schön kristallisierter Form (Schmp. 56°) und in einer Ausbeute von 30 bis 40% d. Th. zu gewinnen. Spätere Versuche gaben sehr schwankende Resultate und mißrieten mehrfach ganz. Aus Methoxybutadien und Dimethylmaleinsäureanhydrid war zunächst außer Schmieren überhaupt nichts zu erhalten. Die Anlagerungen wurden in Benzol bei 180° und in Gegenwart von normalem Methylenblau durchgeführt. Dieses ist in Benzol sehr schlecht löslich.

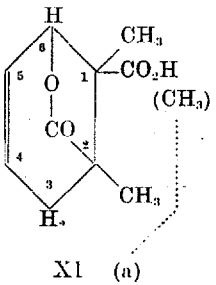
[6b]) Nature **163**, 287 1949.
[6c]) Soc. **1949**, 2372.
[7]) Vgl. W. Flaig, Chem. Ber. d. Reichsamt für Wirtschaftsausbau **1942**, 1073—1108. Chem. Abstr. **41**, 6189^g (1947) und A. **568**, 1 (1950). — Diese ausführliche Arbeit von W. Flaig, die die Grundlage für die hier zu schildernden Versuche lieferte, kann aus rein technischen Gründen erst zu Beginn des nächsten Annalenbandes gebracht werden.

Wir kamen dann einen entscheidenden Schritt weiter, als wir das Methylenblau mit Silber-stearat in das völlig halogenfreie und in Benzol lösliche Stearat überführten. Auch Naphthenate des Farbstoffs sind spielend in Kohlenwasserstoffen löslich und dürften sich gleichfalls für diese Versuche als Polymerisations-Inhibitoren gut eignen. Die Salze des Methylenblaus mit derart schwachen Säuren sind zwar nicht sehr beständig, zumal nicht bei höheren Temperaturen. Schon beim Kochen des Stearats in Benzol treten Mißfärbungen auf. Die Inhibitorwirkung leidet hierunter offenbar nicht. Auch Zersetzungsprodukte sind offenbar Inhibitoren der Polymerisation und Mischpolymerisation.

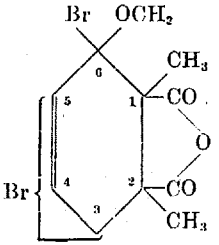
Mit Hilfe dieses benzollöslichen Methylenblaus kann man aus 1-Äthoxy- und 1-Methoxybutadien regelmäßig und in Ausbeuten von reichlich 50% d. Th. (auf Dimethylmaleinsäureanhydrid bezogen) die wohlkristallisierenden Additionsprodukte Xa und b erhalten. Aus beiden sind leicht auch die entsprechenden Dicarbonsäuren zu gewinnen.



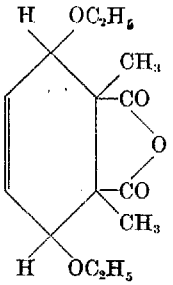
Xa R=CH_3
b R=C_2H_5



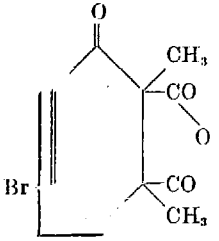
XI (a)



XII



XIV



XIII

Nach diesem Erfolg haben wir uns intensiv bemüht, auch 1,4-Diäthoxybutadien analog in das 3.6-Diäthoxy-1,2-dimethyl-hexahydrophthalsäure-anhydrid (XIV) überzuführen. Das 1,4-Diäthoxy-butadien hat der eine von uns (F.)[7]) aus 1-Äthoxybutadien über dessen Bromierungsprodukte zugänglich gemacht. Es kann auch durch katalytische Abspaltung von 2 Mol Alkohol aus Succinaldehyd-tetraäthylacetal gewonnen werden und seine Vereinigung mit

Maleinsäureanhydrid gelingt glatt[7]). Das Diäthoxy-anhydrid würde dem Cantharidin recht nahe stehen. Leider waren bei dieser Diensynthese alle Künste vergebens. Die Reaktion läßt sich nicht auf Dimethyl-maleinsäure-anhydrid übertragen.

Die Monoalkoxy-körper Xa und b zerfallen beim Kochen mit Eisessig und Mineralsäure unter Abspaltung der Alkoxygruppen. Das Reaktionsprodukt ist die früher schon auf anderem Wege dargestellte sog. „Isocantharsäure Nr. 2" (XI), die so in etwas reinerer Form erhalten wird. Ihr Ester (XIa) ist früher schon[8]) durch Bromsuccinimid in der Schmelze bei 135° bromiert worden. Zum gleichen Bromid (Schmp. 166°) mit sehr fest gebundenem Brom kommt man auch in siedendem Tetrachlorkohlenstoff bei Ausnutzung des Kunstgriffs von H. Schmidt und P. Karrer[9]) (Zugabe von etwas Benzoylperoxyd). Mit Methylat läßt sich das Brom, das wir an C-Atom 4 oder 5 (in XIa) vermuten, leicht abspalten. Beim Ansäuern zeigt aber die Entwicklung von CO_2 eine vorausgegangene tiefgreifende Zersetzung (Abspaltung mindestens eines Carboxyls) an. Darauf kommen wir unten zurück.

Vom Ester der Isocantharsäure Nr. 2 war hiernach ebensowenig wie früher weiterzukommen.

Gewisse neue Perspektiven eröffnete aber die Bromierung des Methoxy-anhydrids Xa selbst mit Bromsuccinimid. Erleichtert man die Bromierung durch etwas Dibenzoylperoxyd — ohne dieses Hilfsmittel muß man zu lange in CCl_4 kochen, und das verträgt das zersetzliche Reaktionsprodukt nicht —, so kann man in ganz guter Ausbeute ein gut kristallisierendes Dibrom-Substitutionsprodukt fassen, das außerordentlich labil ist. Es tauscht beim Kochen mit Methanol sofort ein Brom gegen ein weiteres Methoxyl aus und gibt beim Schütteln seiner chloroformischen Lösung mit Wasser leicht „CH_3Br" ab unter Bildung eines Körpers $C_{10}H_9O_4Br$.

Beide Reaktionen sind verständlich, wenn man dem labilen Bromid die Formel XII zuweist mit einem Brom in 6 neben dem Methoxyl. Mit Methanol bildet sich das Acetal (XII, OCH_3 statt Br), mit Wasser das bromierte Keton XIII. Die Stellung des zweiten Broms ist dabei unsicher. Gewiß würde man logisch dieses Brom in 3-Stellung vermuten müssen, da nur dies dem normalen Verlauf der Bromsuccinimid-Reaktion entspräche. Allein es bliebe dann unverständlich, wieso dieses Halogen in nicht alkalischem Medium z. B. gegen Silbernitrat oder -perchlorat in Alkohol oder wäßrigem Aceton auch bei langem Kochen völlig reaktionsträge ist. Echte Allylbromide reagieren unter diesen Umständen immer. Alkalisch, z. B. mit Methylat tritt sehr leicht Reaktion ein. Beim Ansäuern entweicht dann CO_2, und es macht sich damit eine tiefgreifende Zersetzung bemerkbar. Das Bromketon ist ja gleichzeitig auch β-Ketosäure! Auch aus dem zum Bromketon gehörenden Dimethylacetal (XII, OCH_3 statt Br in 6) kann man das zweite Brom durch Kochen mit Methylat leicht entfernen. In diesem Fall ließ sich ein wohl kristallisierendes Reaktionsprodukt isolieren, das die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_3$

[8]) Vgl. [1]) S. 28, 61.
[9]) Helv. 29, 573 (1946).

hat, von dem Ausgangsketal $C_{12}H_{15}O_5Br$ also durch ein Minus von 1 CH_3Br + 1 CO_2 unterschieden. Die Verbindung enthält noch eine Methoxylgruppe und ist ein Lakton. Über ihren Bau können wir noch keine Angaben machen. Auch in der Chemie der Abbauprodukte des natürlichen Cantharidins findet man derartige durchgreifende Zersetzungen, z. B. den Übergang in Cantharen, ein Dihydro-o-xylol der Formel C_8H_{12}.

Der Versuch, das Bromketon XIII zum ungesättigten Grundkörper katalytisch zu entbromen, gelang nicht.

Im ganzen gewannen wir die Überzeugung, daß man auch vom 1-Methoxybutadien her offenbar keinen gut gangbaren Weg zum Cantharidin eröffnen kann.

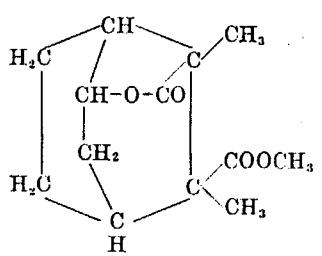
Beschreibung der Versuche

1,2-Dimethyl-3,6-endovinylen-hexahydrophthalsäure-dimethylester (IX)

Man führt das wie früher[2]) dargestellte Additionsprodukt von Cyclohexadien an Dimethylmaleinsäure-anhydrid zunächst durch Kochen mit überschüssiger methanolischer Kalilauge und Wiederausfällen mit Säure in fein verteilte Form über. Dann erwärmt man 30 g des sorgfältig wieder getrockneten Produkts mit einer Lösung von 3 g Natrium in 90 ccm Methanol 10 Min. lang zum Sieden — es muß dabei alles in Lösung gehen —, dampft das Lösungsmittel i. V. ab und erhitzt den Kolben noch einige Stunden im Trockenschrank auf 100°. Der feste Rückstand wird fein pulverisiert und mit 35 g frisch i. V. destillierten Dimethylsulfats übergossen. Man erhitzt 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad, macht nach dem Erkalten vorsichtig durch Zugabe von Methylatlösung gerade eben wieder gegen Phenolphthalein alkalisch, dampft das Lösungsmittel möglichst vollständig weg und wiederholt die Methylierung auf dem Wasserbad mit 15 g Dimethylsulfat. Dann behandelt man mit Wasser und Ammoniak. Das sich dabei ausscheidende Öl erstarrt bald. Nach Absaugen und Abpressen auf Ton löst man die Kristallmasse in 50 ccm Methanol unter Erwärmen auf, wobei kleine Anteile des schwer löslichen Ausgangsprodukts zurückbleiben und fällt mit Wasser wieder aus. Ausbeute 31,5 g = 87% d. Th. Schmp. 54°.

$C_{14}H_{20}O_4$	Ber.	C 66,62	H 7,99
	Gef.	» 66,94	» 7,82

Als wir einmal vor der ersten Behandlung mit Dimethylsulfat das Methanol nicht beseitigten, sondern versuchten, in Lösung zu methylieren, erhielten wir eine Substanz vom Schmp. 117°, die sich als Ester einer Lactonsäure der untenstehenden Formel erwies. Offenbar hatte sich hierbei ein Teil des Dimethylsulfats unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt und diese hatte die Addition einer Carbonylgruppe an die ungesättigte Vinylenbrücke bewirkt.



1,2-Dimethyl-cyclohexan-cis-1,2,3,6-tetracarbonsäure-dimethylester-(1,2) (VII)

26 g Dimethylester vom vorigen Versuch werden in 100 ccm Eisessig und 15 ccm dest. Wasser gelöst und in einer Waschflasche mit Glasfritte solange bei 0° ozonisiert, bis die Borsäure-Kaliumjodid-Probe eindeutig das Durchschlagen des Ozons anzeigt. Man gibt 28 g 35proc. Peressigsäure zu und erwärmt über Nacht auf 60° am Rückfluß. Alsdann destilliert man die Mischung Eisessig-Wasser-Peressigsäure i. V. bei 50—60° ab. Es bleibt eine kristalline Masse zurück, die aus möglichst wenig Wasser umkristallisiert wird. Der *cis*-Dimethylester VII enthält ein Molekül Kristallwasser und schmilzt bei 201°. Das Kristallwasser geht bei 110° weg.

$C_{14}H_{20}O_8$ Ber. C 53,20 H 6,33 OCH_3 19,63
Gef. » 53,52 » 6,40 » 19,67

Dianhydrid VI aus cis-Dimethylester (VII)

Wird *cis*-Dimethylester im Hochvakuum auf 185° erhitzt, so sublimiert eine kristalline Masse über. Versetzt man dieses Produkt mit kaltem Methanol, so löst sich nur ein Teil auf (unverändertes Ausgangsprodukt). Nach dem Absaugen wird auf Ton abgepreßt und aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Man erhält Nadeln des Dianhydrids (VI) mit einem Schmelzpunkt von 243 bis 245°.

Kocht man *cis*-Dimethylester 5 Stdn. am Rückfluß mit Essigsäureanhydrid und läßt dann das Lösungsmittel langsam wegdunsten, so erhält man lange Nadeln, die bei 243—245° schmelzen (Mischprobe).

cis-Tetramethylester aus cis-Dimethylester

Zu dem aus der Ozonisation erhaltenen *cis-Dimethylester* gibt man etwas Äther, in dem sich die Substanz nur teilweise löst und dann soviel ätherische Diazomethan-Lösung, bis keine Stickstoff-Entwicklung mehr zu beobachten und der Bodenkörper völlig verschwunden ist. Beim langsamen Eindunsten des Äthers kommt der Tetramethylester in feinen, langen Nadeln vom Schmp. 108—110° heraus. Zum Umlösen eignet sich Methanol.

$C_{12}H_{12}O_4(OCH_3)_4$ Ber. OCH_3 36,06 Gef. OCH_3 36,61

1,2-Dimethylcyclohexan-1,2-cis-3,6-trans-tetracarbonsäure-tetramethylester

20 g *cis*-Dimethylester werden gegen Phenolphthalein mit einer etwa 2n.Natriummethylat-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung titriert, dabei geht der Dimethylester vollständig in Lösung. Dann arbeitet man genau nach der zu Beginn dieses Versuchsteils gegebenen Vorschrift weiter. Man erhält das schon von Ziegler, Schenck und Krockow[1]) beschriebene Produkt (Schmp. 108°), das mit dem *cis*-Tetramethylester eine starke Schmp.-Depression zeigt.

Epi-Hydrobromcantharsäure (I)

Der Silbersalz-Brom-Abbau wurde gleich dem früher beschriebenen durchgeführt. Es kommt bei diesem Versuch wesentlich auf die absolute Trockenheit des Silbersalzes an. Das Salz wurde daher nach dem Abnutschen und nach dem

Trocknen im Wärmeschrank fein pulverisiert und in einer Trockenpistole auf 100° im Hochvakuum neben Phosphorpentoxyd erhitzt. Alle Glasgeräte für die nachfolgende Behandlung mit Brom wurden im Trockenschrank bei 100° über Nacht von den letzten Resten Feuchtigkeit befreit. Wenn man diese Bedingungen genau einhält, setzt bei jedem Ansatz nach der Zugabe der erforderlichen Menge Brom zu dem Silbersalz in Tetrachlorkohlenstoff eine stürmische, spontane Reaktion ein. Man erhält schließlich etwa 1,5—2 g der Säure I pro 20 g Silbersalz. Die Säure ist dabei bereits als Rohprodukt wesentlich reiner als die früher in diesem Stadium erhaltene.

Cantharsäure

0,5 g *epi*-Hydrobromcantharsäure, 0,7 g Silber-perchlorat und 30 ccm dest. Wasser werden 36 Stunden am Rückfluß gekocht. Man saugt von 217,6 mg (70% d. Th.) ausgefallenen Silberbromids ab. Nach weiteren 24 Stdn. erhöht sich beim Kochen am Rückfluß die Silberbromidmenge auf insgesamt 257,1 mg und damit auf 81,5% d. Th. Nach dem Einengen der wässerigen Lösung kristallisieren 325 mg Cantharsäure aus.

Methylenblaustearat. 4 g Silberstearat und 1,5 g Methylenblau werden in 250 ccm Äthanol 2 Std. unter Rückfluß gekocht. Man destilliert das Lösungsmittel ab und extrahiert den getrockneten Rückstand im Soxleth mit thiophenfreiem Benzol. Beim Abdestillieren des Benzols bleibt das „benzollösliche Methylenblau" zurück.

1,2-Dimethyl-3-methoxy-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure-anhydrid (Xa)

50 g Dimethyl-maleinsäure-anhydrid, 50 g thiophenfreies Benzol und 50 g 1-Methoxybutadien werden in Gegenwart von 200 mg Methylenblaustearat in ein Glasrohr eingeschmolzen und in einem Autoklaven, der zu einem Drittel mit Benzol zum Ausgleich des Überdruckes der Glasampulle gefüllt ist, 14 Stdn. auf 180—200° erhitzt. In dem Glasrohr soll nach dem Erkalten höchstens ein ganz geringer Überdruck vorhanden sein, sonst ist die Reaktion schlecht gelungen. Das Benzol wird abdestilliert und der ölige Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Zunächst geht unverändertes Dimethyl-maleinsäure-anhydrid über, das sich zum größten Teil in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage ansammelt. Bei 80—120° und einem Druck von 10^{-3} mm Hg destilliert ein farbloses Öl. Es kristallisiert weitgehend durch und wird mit etwas Methanol vom öligen Rest durch Absaugen befreit. Die durch anschließende Sublimation oder Destillation im Hochvakuum gereinigten Kristalle haben einen Schmp. von 60—61°. Die Ausbeute beträgt 52%, berechnet auf umgesetztes Dimethyl-maleinsäure-anhydrid. Bei 265° und 760 mm Hg sieden kleine Anteile des Produkts im Reagensglas ohne Zersetzung.

$C_{11}H_{14}O_4$	Ber.	C 62,82	H 6,71	OCH_3	14,76
	Gef.	» 62,85	» 6,66	»	14,15

Die zugehörige Dicarbonsäure ist durch Kochen mit Lauge, Ansäuern, Ausäthern usw. leicht zu erhalten. Schmp. 148°, umgelöst aus Wasser (Analyse). Durch Schmelzen und anschließende Destillation i. V. kann man das Anhydrid zurückerhalten.

Ähnlich den 2 zuletzt beschriebenen Produkten:

1,2-Dimethyl-3-äthoxy-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure-anhydrid. Schmp. 56° (aus Petroläther) und zugehörige Säure Schmp. 155° (aus Wasser).

Isocantharsäure Nr. 2 (XI) *aus Methoxyanhydrid* (Xa)

5 g Methoxy-anhydrid werden in 5n-Natronlauge und etwas Methylalkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Anschließend macht man mit conc. Salzsäure kongosauer, versetzt mit einigen ccm Eisessig und erwärmt in einer Schale auf dem Wasserbad, bis sich Kochsalzkristalle abscheiden. Sollten sich beim langsamen Eindampfen Öltropfen absetzen, so gibt man nochmals bis zur klaren Lösung Eisessig zu. Nach der Ausbildung der Kochsalzkristalle läßt man abkühlen, versetzt mit 5 ccm Wasser und zieht 5mal mit einer dem Gesamtvolumen gleichen Menge Äther aus. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein Kristallbrei zurück, den man auf Ton abpreßt und aus siedendem Wasser mit etwas Tierkohle umkristallisiert. Schmp. 225°. Ausbeute: 3,5 g, 75% d. Th.

$C_{10}H_{12}O_4$ Ber. C 61,42 H 6,14 Äquival. Gew. 196
Gef. » 61,06 » 6,03 » » 196

Bromsuccinimid und Methoxyanhydrid

5 g Methoxyanhydrid werden mit 7,5 g Bromsuccinimid, 500 mg Benzoylperoxyd und 50 ccm über Phosphorpentoxyd destilliertem Tetrachlorkohlenstoff am Rückfluß im siedendenden Wasserbad erhitzt. Etwa 1—2 Minuten nach dem Siedebeginn des Lösungsmittels färbt sich die Flüssigkeit rotbraun. Gleichzeitig tritt starkes Schäumen ein. Man zieht dann den Reaktionskolben soweit aus dem Wasserbad heraus, daß kein übermäßiges Sieden mehr stattfindet. Nach einigen weiteren Minuten verschwindet die Braunfärbung wieder. Jetzt entfernt man das Wasserbad und saugt nach kurzer Zeit noch heiß auf einer Nutsche vom ausgeschiedenen Succinimid und von geringen Resten Bromsuccinimid ab. Nach dem Abkühlen der durchgesaugten Lösung scheiden sich bald Kristalle aus, die nach etwa 10 Min. abgetrennt und mit wenig Äther nachgewaschen werden. Ausbeute: 3,7—3,9 g = 43% d. Th., auf verbrauchtes Methoxyanhydrid berechnet. Schmp. 95—100° unter Aufschäumen.

$C_{10}H_9O_3Br_2(OCH_3)$ Ber. OCH_3 8,37 Br 43,4
Gef. » 7,82 » 44,8

In Anbetracht der Zersetzlichkeit der Substanz sind die Analysenwerte befriedigend.

Bei längerem Liegen an der Luft und ebenso im Vakuumexsikkator über Ätznatron färbt sich die Substanz bräunlich. Dabei wandelt sich das Di-bromid unter Methylbromid-Abspaltung zu 40% in das Bromketon XIII um.

6,6-Dimethoxy-x-brom-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure-anhydrid

Zu 5 g frisch hergestelltem Dibromid aus dem vorigen Versuch gibt man 70 ccm abs. Methylalkohol und erhitzt 8—10 Min. im Wasserbad am Rückfluß. Anschließend kühlt man die klare Lösung in einer Kältemischung von Aceton-Kohlensäure und saugt von den sich bald abscheidenden Kristallen ab.

Ausbeute 2,5 g, 59% d. Th. Schmp. 128° (Zers.)

$C_{10}H_9O_3Br(OCH_3)_2$ Ber. Br 25,05 OCH_3 19,4
Gef. » 26,08 » 17,74

Die weißen Kristalle werden nach längerem Stehen an der Luft braun. Im Vakuumexsikkator hält sich die Substanz etwa 8 Tage ohne Zersetzung.

Das Brom ist im Ketal fest gebunden. Bei Zugabe von Silbernitrat zu einer alkoholischen Lösung fällt nur eine schwache Trübung aus, und erst nach längerem Kochen tritt eine merkliche Fällung von Silberbromid ein.

Reaktion mit Natriummethylat

1,5 g Bromketal werden mit 15 ccm Natriummethylat-Lösung (enth. etwa 300 mg $NaOCH_3$) 20 Min. am Rückfluß gekocht. Nachdem sich zunächst nach kurzem Erwärmen eine klare Lösung gebildet hat, scheiden sich nach etwa 5 Minuten die ersten Natriumbromid-Kristalle ab. Man saugt den Methylalkohol i. V. ab und versetzt mit 30 ccm Wasser. Bei der anschließenden Neutralisation mit 2n-Schwefelsäure entweicht lebhaft Kohlendioxyd, gleichzeitig scheidet sich ein hellbraunes Öl ab. Man extrahiert mit Äther und erhält nach dem Wegdunsten des Lösungsmittels 0,5 g gelbe Kristalle vom Schmp. 54°.

$C_9H_9O_2(OCH_3)$	Ber.	C 66,5	H 6,65	OCH_3 17,2	Mol. Gew. 180		
	Gef.	» 66,03	» 6,67	» 16,9	»	» 165	Äquival. 179

Bromketon (XIII)

2,514 g frisch hergestelltes Dibrommethoxy-anhydrid wurden in 50 ccm Chloroform mit 30 ccm Wasser 1 ½ Stdn. lang geschüttelt. Die wässerige Schicht neutralisiert dann 70,5 ccm n/1 Kalilauge. Für 1 Mol HBr pro Mol Dibromid ber. 68,3 ccm. Aus der Chloroformlösung lassen sich nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels Kristalle vom Schmp. 189° gewinnen.

$C_{10}H_9O_4Br$	Ber.	C 43,95	H 3,32	Br 29,28
	Gef.	» 43,49	» 3,46	» 29,32

Mit Silbersalzen fällt in Methanol oder wässerigem Aceton kein Niederschlag aus. Erst nach einstündigem Erhitzen am Rückfluß kann alles Halogen als Silberbromid gewonnen werden. Aus der Lösung hat sich nichts Brauchbares isolieren lassen.

Die Ramanspektren von ungesättigten Achter-Ringen

Von *J. Goubeau*

(Aus dem Anorg. Chemischen Institut der Universität Göttingen)

(Eingelaufen am 9. November 1949)

Es wurden die Raman-Spektren von Cyclooktan, zwei verschiedenen Cyclooktenen, zwei verschiedenen Cyclooktadienen-1,5, einem Cyclooktadien-1,3, 4-N-Dimethylamino-cyclookten und Cycloheptan aufgenommen. Durch Vergleich mit den Spektren von anderen ungesättigten Ringen lassen sich ein Cyclookten, ein Cyclooktadien-1,5 und Cyclooktadien-1,3 und das 4-N-Dimethylamino-cyclookten als *cis*-Verbindungen identifizieren in Übereinstimmung mit den chemischen Befunden. Das zweite Cyclookten läßt sich am besten als schwach ge-

spanntes *trans*-Cyclookten erklären, ebenfalls in Übereinstimmung mit den chemischen Befunden. Auf Grund des am *trans*-Cyclookten beobachteten Spektrums muß aus dem Spektrum des zweiten instabilen Cyclooktadiens-1,5 das Vorliegen einer stark gespannten *trans-trans*-Konfiguration gefolgert werden, allerdings im Gegensatz zu einzelnen chemischen Befunden.

Die in der vorn stehenden Arbeit von K. Ziegler und H. Wilms[1]) beschriebenen ungesättigten Achter-Ringe wurden mir von den Autoren übersandt bzw. mit flüssiger Luft gekühlt überbracht, um die Ramanspektren aufzunehmen und womöglich Schlüsse daraus auf die Konstitution zu ziehen. Nun ist die Ramanspektroskopie eine verhältnismäßig junge Methode zur Erforschung von Strukturen organischer Moleküle. Sicher ausdeuten lassen sich nur die Strukturen von hochsymmetrischen Molekülen, meistens mit wenigen Atomen. Bei größeren Molekülen mit geringer Symmetrie ist man auf empirische Methoden angewiesen. Es muß dann versucht werden, eine Verbindung herzustellen zwischen dem Spektrum des zu untersuchenden Moleküls und Spektren bekannter Strukturen, oder es müssen aus den Spektren zahlreicher Stoffe bekannter Konstitution Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden, die auf das Spektrum des unbekannten Stoffes übertragen werden können. Auf diese Weise mußte bei den zu untersuchenden Stoffen verfahren werden. Da es sich um ungesättigte Ringe handelt, so konnte einmal das große Tatsachenmaterial über die Spektren von Olefinen verwandt werden[2]), zum anderen die bisher bekannten Spektren von ungesättigten Ringen.

Dabei tauchte zunächst die Frage auf, wieweit die bei den kettenförmigen Olefinen beobachteten Gesetzmäßigkeiten[2]) auch auf ringförmige Olefine übertragen werden können. Ein Vergleich der Spektren von Cyclohexen, Cycloheptен und einem der neuvermessenen Cyclooktene mit den charakteristischen Linien der *cis*-Konfiguration zeigt, daß der Ringschluß die „konstanten" Linien der Doppelbindung kaum stört. Dies gilt besonders für die stärksten *cis*-Linien 970, 1263, 1656 und 3013 cm^{-1}. Deutliche Abweichungen bis zu 20 cm^{-1} ergeben sich für 297, 413 und 892, während 1376 sich um 30—50 cm^{-1} erniedrigt. Dies sind aber gerade diejenigen „konstanten Frequenzen", die sich bei den aliphatischen Olefinen empfindlich erwiesen gegenüber der Lage der Doppelbindung in der Kette. In Ringen liegt sie sozusagen in einer unendlichen Kette. Tatsächlich deuten die Verschiebungen der Frequenzen, besonders deutlich bei 1376 cm^{-1} in Richtung auf eine Verlängerung der Kette. Natürlich ist die Ausdeutung der Schwingungen des ringförmig geschlos-

[1]) A. **567**, 1 (1950).

[2]) J. Goubeau, E. Köhler, E. Lell, M. Nordmann und E. Tschentscher, Beiheft Nr. 56 zu d. Ztschr. d. Gesellsch. Deutscher Chemiker Verlag Chemie, GmbH., Berlin und Weinheim 1948.

senen Substituenten wesentlich schwieriger. Die starken Linien 825 (Cyclohexen), 746 (Cycloheptan) und 706 cm^{-1} (Cyclookten) dürfen als Schwingungen der entsprechenden Ringe betrachtet werden. Die für die Kettenlänge des Substituenten charakteristischen Linien bei ungefähr 1100 cm^{-1} fehlen. Die sehr schwache Linie 1110 cm^{-1} im Cyclohexen ließe sich als die Schwingung einer sehr langen Kette deuten, die durch den Ringschluß vorgetäuscht ist.

Wie schon K. W. F. Kohlrausch und Mitarbeiter[3]) festgestellt haben, verursacht Ringspannung wesentliche Abweichungen von den normalen Frequenzen der *cis*-Konfiguration (vgl. Tab. 1 Cyclopenten). Sehr deutlich erniedrigt sich die Doppelbindungslinie bei 1656 cm^{-1}, um so beträchtlicher, je stärker die Ringspannung. Umgekehrt erhöht sich die CH-Valenzschwingung an der Doppelbindung von 3013 auf 3060 cm^{-1} bzw. bei stärkerer Ringspannung auf 3080 cm^{-1}. K. W. F. Kohlrausch stellt fest, daß mit steigender Spannung die Bindekräfte im Ring abnehmen, während die Bindekräfte am Ring zunehmen. Auch die δ-CH-Schwingungen 1263 und 1376 cm^{-1} weisen starke Frequenzminderungen auf, während die niedrigen Schwingungen, vor allem 970 cm^{-1}, anscheinend erhalten bleiben.

Die wahrscheinliche Verschiebung der konstanten δ-CH-Linien der *cis*-Konfiguration bei Ringspannung ist in Tab. 1 angedeutet. Bei 1263 cm^{-1} bestehen allerdings Zweifel, ob 1101 oder 1201 cm^{-1} ihr entspricht. Aus Intensitätsgründen ist 1101 cm^{-1} wahrscheinlicher. Diese Ergebnisse gründen sich auf die Untersuchungen an verschiedenen gespannten Cyclen und Bicyclen[3]).

Ein Vergleich der gemessenen Spektren untereinander in Tab. 2 zeigt zunächst, daß alle Kohlenwasserstoffe deutlich verschiedene Spektren besitzen, vor allem die beiden Cyclooktene und die beiden Cyclooktadiene-1,5, so daß alle Kohlenwasserstoffe verschiedene Strukturen aufweisen. Die Zahl der Linien schwankt zwischen 24 (Cyclookten) und 34 (stabiles Cyclooktadien) und erreicht in keinem Fall die Zahl der theoretisch möglichen Linien Cyclooktan (66), Cyclookten (60) und Cyclooktadien (51), wahrscheinlich infolge zufälliger Entartung vor allem bei den CH-Schwingungen.

Bei genauerer Betrachtung der Spektren ergibt sich, daß drei Kohlenwasserstoffe, beide Cyclooktene und ein Cyclooktadien (Spalte 6), die für eine *cis*-Konfiguration charakteristische Frequenz der Doppelbindungslinie besitzen. Während aber im Cyclookten (Spalte 5) ebenso wie im Cyclooktadien auch die übrigen konstanten Linien einer *cis*-Konfiguration (970, 1263, 3013) beobachtet werden, treten im Cyclookten (Spalte 3) diese Linien nicht auf, so daß es sich um keine *cis*-Verbindung

[3]) K. W. F. Kohlrausch und R. Seka, Ber., **69**, 729 (1936); K. W. F. Kohlrausch, R. Seka und O. Tramposch, Ber. **75**, 1385 (1942).

Tab. 1. Die Ramanspektren von Cyclopenten[4]), Cyclohexen[5]), Cycloheptен und Cyclookten und die konstanten Schwingungen der *cis*-Konfiguration

Cyclo-penten	*cis*	Cyclo-hexen	Cyclo-hepten	Cyclo-okten
–		182(2)		189(3)
			207(1)	
			268(0)	243(4)
	297(3)	280(2)	312(3sb)	301(3)
			348(2b)	365(3)
386(3)			–	
	413(3)	393(4)	418(1)	411(0)
			—	435(2)
		453(1)	467(2)	472(2)
		492(1)		–
				533(2)
608(0)	581(1)			578(2)
	640(0)	642(1)		
696(1b)	702(1)	710(1)	693(1)	705(6)
			746(6)	
772(0)				766(3)
-		825(9)	-	814(1)
		878(1)		852(2)
896(7)	892(5)	906(2)	-	897(2)
935(½)				—
965(4)	970(6)	966(2)	965(1)	962(2)
			-	989(6)
1020(2b)		1041(2)	1041(5)	1027(2)
		1066(4)	—	1072(3)
		—	-	1099(1)
1104(8)		1140(0)		1120(1)
				1182(2)
1201(4b)		1223(6)	1230(1)	1217(2)
–		1245(2)	—	1243(3)
—	1263(10)	1269(3)	1269(6)	1276(5)
1292(3)	–	1347(2)	1334(3)	1331(3)
—	1376(3)		—	
1437(5)	—	1434(8)	1439(8)	1446(7)
1466(3)	-	1455(3)	—	–
1611(6)	1656(12)	1654(6)	1652(4)	1650(7)
–	—	2634(0)	—	—
		2666(1)	—	–
2846(10)	–	2834(6)	2843(8)	2858(8)
2881(3)	–	2866(3)	2887(2)	2888(2)
2913(9)	—	2912(6)	2922(10)	2916(8)
2947(8)		2938(6)	2946(1)	2943(7)
-	3013(7)	3022(6b)	3016(3)	3017(6)
3060(10)	–		—	—

[4]) K. W. F. Kohlrausch „Ramanspektren" S. 352, Akad. Verlagsges. Leipzig 1943.
[5]) Mittel aus K. W. F. Kohlrauschs „Ramanspektren" S. 353 und M. R. Fenske und Mitarbeiter, Analyt. Chem. 19, 720 (1947).

Tab. 2. Vergleich der gemessenen Spektren von Cyclooktan, zwei Cyclooktenen, Cyclooktadien-1,3 und zwei Cyclooktadienen mit den konstanten Linien der *trans-cis*-Konfiguration

1 *trans*	2 *Cyclook-tadien-1,5	3 Cyclo-okten	4 Cyclo-oktan	5 Cyclo-okten	6 **Cyclook-tadien-1,5	7 *cis*	8 Cyclook-tadien-1,3
—	178(1)	—	—	189(3)			175(3)
210(2)	210(0)	211(1)	215(1)		—	—	—
	260(5)	240(1)	243(1)	243(4)	240(6)	—	244(5)
—	—	277(3)			269(6)	—	280(2)
	319(1)	—	290(4)	301(3)	333(2)	297(3)	325(3)
—		—	330(1d)			—	—
—	372(2)	362(2)	369(5)	365(3)	354(3)	—	361(2)
—	—	—	—	411(0)	—	—	—
—	422(1)		—	435(2)	414(1)	413(3)	428(0)
488(3)	485(2)		479(3)	472(2)	473(3)		465(2b)
—		505(4)	514(2)	—	500(3)	—	—
—	538(1)		—	533(2)	543(1)	—	539(1)
—	569(1)		—	578(2)	—	581(1)	580(4)
—	—	—	603(0)	—	—	—	—
—	627(0)	—	620(0) ?	—	—	640(0)	—
—	—	—	672(1)	—	661(2)	—	679(1)
—	709(1)	704(4)	698(8)	705(6)	710(5)	702(1)	—
742(2)			—	—	—	—	737(3)
—	794(3)	770(0)	759(7)	766(3)	782(1)	—	786(4)
809(2)		816(1)	792(3b)	814(1)	802(6)	—	—
—		—	847(1d)	852(2)	—	—	845(1)
892(5)	872(1)	879(1)	869(0d)	897(2)	—	892(5)	872(1)
—	911(00)	924(1)	—	—	914(2b)	—	—
—	942(3)	954(1)	953(9b)	962(2)	—	—	—
—			979(7)	989(6)	969(3)	970(6)	966(4b)
—	995(1)	1009(2)	1030(1)	—	1013(4)	—	1015(0)
1023(4)	1034(1)		1046(1)	1027(2)	1048(1)	—	
		1066(1)	1085(6b)	1072(3)	1083(3)	—	1078(1)
—			—	1099(1)	—	—	—
—	1119(2)		1105(3b)	1120(1)	—	—	—
—	—	1134(0)	1122(2)	—	1145(1)	—	1162(0)
—	1184(3)	1184(1)	—	1182(2)	—	—	—
—	—	1198(2)	—	—	—	—	—
—	1225(1)	—	—	1217(2)	1211(3)	—	1223(4)
—	—	1246(2)	1258(2b)	1243(3)	1238(1)	—	—
—	1269(1)	—	—	1276(5)	1273(7)	1263(10)	1260(3)
1303(9)	1295(0)	1297(1)	1293(10)	—	—	—	—
—	1333(1)	1322(1)	—	1331(3)	1316(4)	—	1322(1)
—	—	—	1347(5b)	—	1350(7)	—	—
1376(3)	1383(1)	—	—	—	—	1376(3)	1371(0)
—	—	—	—		1401(1)	—	—
—	1444(4)	1446(8)	1447(12b)	1446(7)	1432(5)		1435(4b)
—	1482(00)		—	—	1488(3)	—	—
—	1622(7)			—	—	—	1626(10)
1671(10)	—	1648(6)	—	1650(7)	1660(7)	1656(12)	—
—	—		2688(3d)	—	2683(1)	—	—

* labiles ** stabiles

1	2	3	4	5	6	7	8
trans	*Cyclook tadien-1,5	Cyclo-okten	Cyclo-oktan	Cyclo-okten	**Cyclook tadien-1,5	*cis*	Cyclook-tadien-1,3
—	2818(00)	—	—	—	—	—	—
—	2854(6)	2853(6)	2855(9)	2858(8)	2835(3)	—	2858(3)
	—	—	—	2888(2)	2886(8)		
	2925(10)	2919(10)	2900(15)	2916(8)	2917(4)	—	2920(8)
	2945(6)	—	2927(15)	2944(7)	2960(3)	—	
3001(4)	3003(4)	3003(1d)	—	—	2999(0)	—	—
—	—	—	—	3017(6)	3015(7)	3013(7)	3009(6)

* labiles ** stabiles

handeln kann. Bei den beiden anderen Kohlenwasserstoffen sind die Abweichungen der übrigen *cis*-Linien ähnlich wie bei anderen ungesättigten Ringen, weshalb das Spektrum des Cyclooktens (Spalte 5) zu Vergleichszwecken auch bereits in Tab. 1 aufgenommen wurde. Diese Befunde sprechen mit großer Sicherheit für das Vorliegen von ungespannten Ringen mit *cis*-Konfiguration in Übereinstimmung mit dem chemischen Befund. Für beide Kohlenwasserstoffe ist sowohl eine Wannenform wie eine Sesselform möglich, die erstere mit der Symmetrie C_{2v} und 60 bzw. 54 möglichen Linien, davon 18 Gerüstschwingungen, die zweite mit der Symmetrie C_{2h} mit 30 bzw. 27 möglichen Linien, davon 9 Gerüstschwingungen. Da in beiden Fällen die Zahl der Gerüstschwingungen (Frequenzen unter 1000 cm^{-1}) 9 eindeutig überschreitet, so kann die reine Sesselform ausgeschlossen werden. Mit der beobachteten Linienzahl vereinbar ist die reine Wannenform oder eventuell ein Gemisch beider Formen.

Neben der Sessel- oder Wannenform existieren bei beiden Kohlenwasserstoffen noch Strukturen mit niedriger Symmetrie, die beim Cyclookten so zustande kommt, daß die einfach gebundenen Kohlenstoffatome 4, 5, 6 und 7 eine Zickzack-Kette bilden. Beim *cis*-Cyclooktadien stehen in der entsprechenden Form die beiden Doppelbindungen windschief. Auch in diesen Fällen sind 18 Gerüstschwingungen erlaubt, so daß auf Grund der vorliegenden Ergebnisse keine Entscheidung für Wannen-Form oder Zickzack-Form bzw. windschiefe Form getroffen werden kann.

Es sei an dieser Stelle auch auf das im Anhang mitgeteilte Spektrum von 4-N-Dimethylamino-cyclookten verwiesen. Dies besitzt gleichfalls die charakteristischen Linien der *cis*-Konfiguration und deckt sich weitgehend mit dem Spektrum des *cis*-Cyclooktens. Einige zusätzliche Linien, wie z. B. 2817 cm^{-1} ließen sich der Dimethylamino-Gruppe zuordnen.

Interessant als Vergleichssubstanz ist das Cyclooktadien-1,3. Die hier im Ring vorliegenden konjugierten Doppelbindungen führen zu ähnlicher Frequenzerniedrigung der Doppelbindungslinie auf 1626 cm^{-1}, wie bei offenen Ketten. Bemerkenswert ist das Auftreten der übrigen

konstanten Linien der *cis*-Konfiguration mit Abweichungen, wie bei den übrigen Ringsystemen. Es liegen demnach auch hier *cis*-Konfigurationen ohne Spannung vor. Die sich ergebende Molekülsymmetrie C_2 führt zu keinen Linienverboten, so daß dadurch auch der beim *cis*-Cyclookten und *cis*-Cyclooktadien auf ihre spezielle Struktur gezogene Schluß durch die hier gemessene Linienzahl gestützt wird. Hinzuweisen ist noch auf das Fehlen der starken Linie 700—710 cm^{-1}, typisch für Achter-Ringe. Durch die beiden Doppelbindungen (es liegen 6 C-Atome in einer Ebene) weicht dieser Ring von der üblichen Form (Wannen-Form oder Zickzack-Form) stark ab und führt zu anderen Schwingungen.

Wesentlich schwieriger ist die Ausdeutung des Spektrums vom zweiten Cyclookten (Spalte 3). Wie schon angedeutet, spricht die Doppelbindungslinie für eine *cis*-Konfiguration, und es liegt die Möglichkeit nahe, hier wegen der geringen Linienzahl die Sesselform anzunehmen. Gegen diese Annahme und gegen eine *cis*-Konfiguration überhaupt spricht aber das Fehlen der übrigen starken *cis*-Linien. Wird dagegen eine *trans*-Konfiguration angenommen, die aus den chemischen Befunden gefolgert wird, so zeigt der Vergleich mit den „*trans*-Linien" (Tab. 2), daß das beobachtete Spektrum wesentlich davon abweicht. Bereits die Doppelbindungslinie liegt niedriger, 1648 gegenüber 1671 cm^{-1}. Dafür kommt als einzige Erklärungsmöglichkeit Ringspannung in Frage. Eine Modellbetrachtung zeigt, daß ein *trans*-Cyclooktenring nur unter Spannung existieren kann. Wird diese Annahme der Erklärung zugrunde gelegt, so ist ein abweichendes spektrales Verhalten gegenüber normalen Cyclo-olefinen erklärbar, das eindeutig vorliegt.

Auf der anderen Seite steht damit keine Vergleichsmöglichkeit mit bisher bekannten Spektren zur Verfügung. Es kann lediglich ein Vergleich mit gespannten *cis*-Ringen versucht werden. Gerade die bei gespannten Ringverbindungen beobachtete Erhöhung der CH-Valenzschwingung, die in diesem Falle bei ~ 3030 cm^{-1} zu erwarten wäre, bleibt aus. Die CH-Frequenz besitzt die unveränderte Frequenz der *trans*-Anordnung: 3003 cm^{-1}. Dieser Unterschied zwischen gespannten *cis*- bzw. *trans*-Ringen läßt sich vielleicht durch die verschiedene Richtung der Spannungskräfte auf die Doppelbindung verstehen. Im *cis*-Ring wirkt die Spannung in der Ebene der Doppelbindung und ihrer Substituenten, also auch der H-Atome. Bei einem *trans*-Ring dagegen erfolgt der Zug in einem Winkel zu dieser Ebene. Dieser Unterschied scheint sich jedoch nur bei den CH-Valenzschwingungen auszuwirken, denn die starke δ-CH-Schwingung 1303 der *trans*-Konfiguration fehlt. Bei dieser scheint, ähnlich wie bei gespannten *cis*-Ringen, eine Frequenzerniedrigung einzutreten, vielleicht 1303, 1246 (1198 ?) und 1376, 1322 cm^{-1}. Merkwürdig ist, daß die niederen Frequenzen der *trans*-Konfiguration mit einem Fehler von ungefähr ± 10 cm^{-1} auftreten. Die größte Abweichung ergibt sich für die starke Linie 505 cm^{-1}, die für dieses Cyclookten besonders charakteristisch ist. Als weitere starke Linie tritt noch die Linie des Achter-Ringes 704 cm^{-1} auf. Unter Bezugnahme auf das chemische Verhalten und unter Berücksichtigung des anormalen spektralen Verhaltens, das gegen einen ungespannten *cis*-Ring spricht, läßt sich das Spektrum am besten als zu einem leicht gespannten *trans*-Ring (Sessel-Form oder Zickzack-Form) gehörig verstehen. Da die beiden möglichen Formen nur niedere Symmetrie besitzen, so läßt die Linienzahl keine Unterscheidungsmöglichkeiten zu.

Wie von K. Ziegler und H. Wilms[1]) ausgeführt wird, stehen beim instabilen Cyclooktadien die Modellbetrachtungen, die hier nur ein *trans-trans*-Cyclooktadien zulassen, im Widerspruch zu gewissen chemischen Befunden, die eher mit einer *cis-trans*-Konfiguration übereinstimmen. Die beobachtete Doppelbindungs-Frequenz 1622 cm^{-1} spricht hier eindeutig für einen stark gespannten Ring, in Übereinstimmung mit dem chemischen Befund. Da in einem Achter-Ring Spannung nur bei mindestens einer *trans*-Konfiguration auftreten kann, so scheidet als Erklärung für den Unterschied zwischen den beiden Oktadienen die Disalicylid-Isomerie aus, da in diesen beiden Formen *cis*-Konfigurationen ohne Spannung vorliegen müßten. Es bleibt noch die Frage zu klären, ob eine *cis-trans*-Anordnung vorliegt, oder ein Ring mit zwei *trans*-Anordnungen. Bei einer *cis-trans*-Konfiguration ist zu erwarten, daß sich die Ringspannung gleichmäßig auf beide Doppelbindungen auswirken wird, so daß eine gleichmäßige Erniedrigung beider Doppelbindungslinien wahrscheinlich ist. Es müßten also zwei Doppelbindungslinien im ungefähren Abstand von 15 cm^{-1} resultieren, gegenüber einer beobachteten. Nun wurde aber bei gleichteiligen Gemischen von *cis-trans*-Isomeren und bei der uns zur Verfügung stehenden Dispersion in etwas verwaschenen Spektren gelegentlich ein völliges Zusammenfließen der beiden Doppelbindungslinien beobachtet, so daß nur eine breite Linie vermessen wurde, die auch im Photometer nicht getrennt werden konnte. Die Beobachtung einer einzigen Doppelbindungslinie im vorliegenden Falle, die allerdings nicht durch besondere Breite auffällt, ist deshalb kein eindeutiger Beweis gegen die *cis-trans*-Konfiguration, besonders deshalb, weil in diesem Fall durch die Ringspannung eine Verringerung des üblichen Unterschiedes zwischen der *cis*- und *trans*-Doppelbindungslinie denkbar ist. Eine gespannte *cis*-Doppelbindung mit einer Frequenz von 1622 cm^{-1} fordert Linien mit ähnlichen Frequenzen wie im Cyclopenten, vor allem eine erhöhte CH-Valenzschwingung, die bei 3050 cm^{-1} zu erwarten ist. Die höchste CH-Frequenz wurde bei 3003 cm^{-1} vermessen, so daß dieser Befund stark gegen das Vorhandensein einer *cis*-Anordnung spricht. In gleicher Richtung ist auch das Fehlen von starken Linien bei 965, 1104 und 1292 cm^{-1} zu deuten.

Da das Fehlen einer höheren CH-Frequenz ein sehr wichtiges Kriterium gegen eine *cis*-Konfiguration bedeutet, so muß untersucht werden, wie weit das Spektrum mit dem für eine *trans-trans*-Konfiguration zu erwartenden übereinstimmt. Für einen Achter-Ring mit zwei *trans*-Doppelbindungen bestehen zwei verschiedene Strukturmöglichkeiten, je nachdem, ob die beiden Doppelbindungen parallel oder gekreuzt liegen (vgl. S. 15, Fig. 5a und b). Aus der erniedrigten Doppelbindungslinie muß geschlossen werden, daß die Gruppen $\begin{matrix} & & C \\ & C & \\ C & & \end{matrix}\!\!=\!\!C$ je-

weils nicht mehr in einer Ebene liegen, sondern herausgedrückt bzw. -gezogen werden. Dadurch wird die an den Eck-Atomen zunächst angenommene starke Spannung eines Cyclobutan-Ringes gemildert. Dies dürfte aber kaum eine wesentliche Änderung der Molekülsymmetrie zur Folge haben. Für das erste Modell ergibt sich die Symmetrie C_{2h} mit 27 im Raman-Effekt erlaubten Schwingungen, davon 9 Gerüstschwingungen, für das zweite die Symmetrie $D_2 = V$ mit 54 raman-aktiven Schwingungen, davon 18 Gerüstschwingungen. Da von den 32 beobachteten Linien einige, wie 911, 1482, 2818 cm^{-1}, sehr schwach sind, so kann es sich um Obertöne handeln. Damit ist die 27 überschreitende Zahl von Linien zunächst nicht als Beweis gegen die Symmetrie C_{2h} anzusehen. Versucht man eine Entscheidung über die Zahl der Gerüstschwingungen zu erreichen, die im Prinzip etwas sicherer ist, da bei ihnen zufällige Entartungen weniger wahrscheinlich sind als bei den CH-Schwingungen, so stößt man auf die Schwierigkeit, Gerüstschwingungen von den niederfrequenten CH- bzw. CH_2-Deformationsschwingungen zu unterscheiden. In erster Annäherung darf angenommen werden, daß die meisten Linien unter 1000 cm^{-1} zu Gerüstschwingungen gehören, und daß nur wenige Gerüstschwingungen mit Ausnahme der Doppelbindungslinien Frequenzen über 1000 cm^{-1} besitzen. Nimmt man die Zahl der Linien unter 1000 cm^{-1} als die Zahl der Gerüstschwingungen, so wird der etwas zu hohe Wert teilweise kompensiert durch Kettenschwingungen über 1000 cm^{-1}. Diese Zahl dürfte innerhalb einer ungefähren Fehlergrenze von ± 2 die Zahl der Gerüstschwingungen wiedergeben. Die hier sich ergebende Zahl von 17 ± 2 spricht nun sehr stark für Modell D_2.

Für die weitere Diskussion, die sich vor allem mit den Frequenzhöhen beschäftigen muß, steht als Vergleichssubstanz lediglich das *trans*-Cyclookten zur Verfügung. Da die Ringspannung im Cyclooktadien stärker ist als im Cyclookten, so sind entsprechend stärkere Frequenzverschiebungen zu erwarten. Zunächst bleibt die höchste CH-Valenz-Frequenz in Übereinstimmung mit dem *trans*-Cyclookten und im Gegensatz zu den Erwartungen für eine *cis*-Verbindung vollständig unverändert. Wird weiterhin angenommen, daß die ungestörte *trans*-Linie 1303 im Cyclookten sich auf 1246 erniedrigt und daß die Verschiebung in ähnlicher Weise wie bei der Doppelbindungslinie erfolgt, so ergibt sich aus der Proportion $1671 : 1648 : 1622 = 1303 : 1246 : x$ für $x = 1182\ cm^{-1}$ als stärkste Linie in diesem Teil des Spektrums, wie es für diese δ-CH-Schwingung zu erwarten ist. In ähnlicher Weise ergibt sich, daß sich die Linie 1376 auf 1261 erniedrigt, gegenüber einem beobachteten Wert von 1269 cm^{-1}. Eine Identifizierung weiterer *trans*-Linien ist natürlich sehr fragwürdig, da es sich hier um die ersten untersuchten Beispiele von gespannten *trans*-Verbindungen handelt. Es kann jedoch darauf verwiesen werden, daß sich die niederen *trans*-Linien 210, 488, 809 und 1023 cm^{-1} in beiden *trans*-Ringen mit nur geringen Frequenzänderungen vorfinden. Wie schon angedeutet, ist für die nicht doppelt gebundenen C-Atome eine Anordnung und Spannung ähnlich wie im Cyclo-butan vorhanden. Deshalb sind Frequenzen zu erwarten, die den unsymmetrischen Schwingungen des Cyclo-butans (Klasse B_{1g}, B_{1g} und E_0) entsprechen: 542(0), 745(0), (883(0)), 932(4), 1235(1), 1340(1), 1435(6b), 2867(7), 2915(8), 2973(7) cm^{-1}.[6]) Mit

[6]) H. Pajenkamp, Ztschr. Elektrochem. **52**, 104 (1948).

Ausnahme von 745 cm^{-1} wurden sämtliche Linien beobachtet, wobei auch die 932 entsprechende Linie als besonders starke mit nur etwas erhöhter Frequenz beobachtet wurde. Da die CH-Valenzschwingungen im Cyclobutan etwas höher liegen, so kann auf eine etwas geringere Ringspannung im Cyclooktadien geschlossen werden, in Übereinstimmung mit den übrigen Befunden am Ring.

Das beobachtete Spektrum entspricht demnach im großen und ganzen den Erwartungen für eine *trans-trans*-Konfiguration, die sich allerdings nur auf unsere Kenntnisse am *trans*-Cyclookten stützen. Andererseits widerspricht es in einem wesentlichen Punkt den weitgehend gesicherten Erwartungen für eine *cis*-Konfiguration, so daß auf Grund des spektralen Befundes der *trans-trans*-Konfiguration der Vorzug gegeben werden muß, im Einklang mit der Modellbetrachtung und im Gegensatz zu einzelnen chemischen Befunden. Der Verfasser möchte betonen, daß dies mehr als einen Schönheitsfehler bedeutet, und daß die Aufklärung dieser Diskrepanz wünschenswert ist.

Zu Vergleichszwecken wurde noch das Spektrum des *Cyclooktans* aufgenommen. Als gesättigter Ring besitzt es keine Doppelbindungslinie. Die stärksten Linien entsprechen den inneren Schwingungen der CH_2-Gruppen: 1293, 1447, 2855, 2900 und 2927 cm^{-1}, während die stärkste Kettenschwingung bei 700 cm^{-1} als charakteristische Schwingung des Achter-Ringes gilt.

Neben der Wannenform mit der Symmetrie C_{2v} mit 18 Gerüstschwingungen von 66 raman-aktiven Schwingungen und der Sesselform mit der Symmetrie C_{2h} mit 9 Gerüstschwingungen von 33 Schwingungen insgesamt, ist auch noch ein Modell möglich, bestehend aus einer Zickzack-Kette, die sich zum Achter-Ring schließt (Kronenmodell) mit der Symmetrie D_4 mit 13 Gerüstschwingungen. Da bei den CH-Schwingungen sicher zufällige Entartung auftritt, so kann die Gesamtzahl der Linien kaum zur Entscheidung für eine dieser Strukturen herangezogen werden. Aus den beim *trans*-Cyclooktadien angegebenen Gründen ist der Versuch, über die Gerüstschwingungen eine Entscheidung für eines der Modelle zu treffen, günstiger. Die in der dort erläuterten Weise ermittelte Zahl von 15 Gerüstschwingungen spricht mit großer Sicherheit gegen die Sesselform und scheint zunächst für die Zickzack-Kette zu sprechen. Da aber bei allen untersuchten Achter-Ringen 13—17 Gerüstschwingungen auftreten, auch bei solchen, die wegen der möglichen Symmetrie 18 Schwingungen aufweisen müßten, so kann diese Zahl nicht zur eindeutigen Entscheidung gegen die Wannenform angeführt werden. Von den Frequenzen unter 1000 cm^{-1} ist allerdings die schwache und unsichere Linie 620(0)? und außerdem 672(1) weggelassen, da diese wahrscheinlich dem Achter-Ring mit dem C-Isotop 13 angehört, der zu ungefähr 8% enthalten ist. Da noch weitere sehr schwache Linien wie 603(0) und 869(0d) vorhanden sind, und auf der anderen Seite wohl das stärkste und bestdurchbelichtete Spektrum der gesamten Untersuchungen vorliegt, so daß es wahrscheinlich ist, daß das Spektrum vollständig ist, so muß der Zickzack-Form eine größere Wahrscheinlichkeit eingeräumt werden, übrigens in Übereinstimmung mit den Ergebnissen am Cyclohexan[7]).

[7]) K. W. F. Kohlrausch und H. Wittek, Z. physik. Chem. B. 48, 177 (1941); Ch. W. Beckett, K. S. Pitzer und R. Spitzer, Am. Soc. 69, 2488 (1947).

Experimentelles

Die Spektren wurden mit den üblichen Apparaturen auf Agfa-Spektralplatten „blau" aufgenommen. Lediglich das instabile Cyclooktadien wurde in einer bereits früher benutzten Tieftemperatur-Apparatur bei ungefähr —50° aufgenommen[8]). Von fast allen Kohlenwasserstoffen wurden mehrere Aufnahmen gemacht und jede Aufnahme von verschiedenen Beobachtern ausgewertet und die Einzelergebnisse gemittelt. Darstellung und Eigenschaften der untersuchten Proben sind in der Arbeit von K. Ziegler und H. Wilms[1]) beschrieben.

Cyclooktan. Es wurden die Spektren von zwei verschiedenen Proben aufgenommen; die zweite Probe war schmelzpunktrein.

1. Probe e-Filter 16, 17, 24 Stdn.; K-Filter 16 Stdn.; ohne Filter 1,3 Stdn. Die Spektren waren trotz nochmaliger Destillation schwach und zeigten starken Untergrund;

2. Probe e-Filter 20 Stdn.; ausgezeichnetes Spektrum fast ohne Untergrund.

215(1)—243(1) (fast eine breite Bande), 290(4), 330(1d), 369(5), 479(3), 514(2), 603(0), 620(0)?, 672(1), 698(8), 759(7), 792(3b), 847(1d), 869(0d), 953(9b), 979(7), 1030(1), 1046(1), 1085(6b), 1105(3b), 1122(2), 1258(2b), 1293(10), 1347(5b), 1447(12b), 2688(3d), 2855(9), 2900(15), 2927(15).

Gegenüber früheren Messungen[9]) wurden wesentlich mehr Linien beobachtet. Die Spektren der beiden Proben unterscheiden sich in den schwächeren Linien. In den starken Linien wurden Unterschiede in der Frequenzhöhe von einigen cm^{-1} beobachtet.

cis-Cyclookten. Für die Aufnahmen standen 4 verschiedene Proben zur Verfügung:

Probe I. e-Filter 7 Stdn., ohne Filter 2½, 2 Stdn.

Probe II. e-Filter 12 Stdn., ohne Filter 2, 2½ Stdn.

Probe III. e-Filter 14, 18 Stdn.

Probe IV. e-Filter 18, 40 Stdn., ohne Filter 6 Stdn.

Die beiden ersten Proben ergaben die besseren Spektren. Abgesehen von geringfügigen Unterschieden bei einigen schwachen und sehr schwachen Linien, die auf Verunreinigungen zurückzuführen sind, zeigten die Spektren der 4 Proben gute Übereinstimmung. Da nach den Angaben von K. Ziegler und H. Wilms Probe II das reinste Produkt darstellt, so wurde sie bei der Mittelwertsbildung am stärksten berücksichtigt.

189(3), 243(4), 301(3), 365(3), 411(0), 435(2), 472(2), 533(2), 578(2), 705(6), 766(3), 814(1), 852(2), 897(2), 962(2), 989(6), 1027(2), 1072(3), 1099(1), 1120(1), 1182(2), 1217(2), 1243(3), 1276(5), 1331(3), 1446(7), 1650(7), 2858(8), 2888(2), 2916(8), 2943(7), 3017(6).

Gegenüber früheren Messungen[10]), die unvollständig waren, ergaben sich wesentliche Abweichungen und auch viel mehr Linien.

---

[8]) J. Goubeau, Ber. **81**, 287 (1948).

[9]) E. Canals, M. Godchot und G. Cauquil, C. r. **194**, 1574 (1932).

[10]) E. Canals, M. Godchot und G. Cauquil, C. r. **196**, 780 (1933).

trans-Cyclookten. e-Filter 8,12 und 12 Stdn. Die Spektren waren etwas schwach und zeigten einen mittleren Untergrund.

211(1), 240(1), 277(3), 362(2), 505(4), 704(4), 770(0), 816(1), 879(1), 924(1), 954(1), 1009(2), 1066(1), 1134(0), 1184(1), 1198(2), 1246(2), 1297(1), 1322(1), 1446(8), 1648(6), 2853(6), 2919(10), 3003(1)d?

cis-Cyclooktadien-1,5. e-Filter 15, 16 Stdn., K-Filter 18 Stdn.

240(6), 269(6), 333(2), 354(3), 414(1), 473(3), 500(3), 543(1), 661(2), 710(5), 782(1), 802(6), 914(2b), 969(3), 1013(4), 1048(1), 1083(3), 1145(1), 1211(3), 1238(1), 1273(7), 1316(4), 1350(7), 1401(1), 1432(5), 1488(3), 1660(7), 2683(1), 2835(3), 2886(8), 2917(4), 2960(3), 2999(0), 3015(7).

trans-Cyclooktadien-1,5. Aufnahmen ohne Filter bei — 50°, 12 und 24 Stdn.

178(1), 210(0), 260(5), 319(1), 372(2), 422(1), 485(2), 538(1), 569(1), 627(0), 709(1), 794(3), 872(1), 911(00), 942(3), 959(1), 1034(1), 1119(2), 1184(3), 1225(1), 1269(1), 1295(0), 1333(1), 1383(1), 1444(4), 1482(00), 1622(7), 2818(00), 2854(6), 2925(10), 2945(6), 3003(4).

Cyclooktadien-1,3. e-Filter 8 Stdn.

175(3), 244(5), 280(2), 325(3), 361(2), 428(0), 465(2b), 539(1), 580(4), 679(1), 737(3), 786(4), 845(1), 872(1), 960(4b), 1015(0), 1078(1), 1162(0), 1223(4), 1260(3), 1322(1), 1371(0), 1435(4b), 1626(10), 2858(3), 2920(8), 3009(6).

Cycloheptен. e-Filter 36 Stdn.

207(1), 268(0), 312(3)sb, 348(2b), 418(1), 467(2), 693(1), 746(6), 965(1), 1041(5), 1230(1), 1269(6), 1334(3), 1439(8), 1652(4), 2843(8), 2887(2), 2922(10), 2946(1), 3016(3).

Das Spektrum ist schwach und deshalb wahrscheinlich unvollständig. Gegenüber früheren Messungen[16]) wurden jedoch mehr Linien gefunden, und die dort angegebene sehr starke Linie 996 cm^{-1} konnte nicht bestätigt werden.

4-N-Dimethylaminocyclookten

Es standen zwei Proben zur Verfügung, von denen die eine nach Angaben von K. Ziegler und H. Wilms mit schätzungsweise 10% Methylgranatanin verunreinigt war.

Probe I (rein): e-Filter 36 Stdn.

Probe II (unrein): e-Filter 12 Stdn. und ohne Filter 5 Stdn.

Die beiden Spektren stimmten in der Mehrzahl der Linien überein. Linien der Verunreinigung bei Probe II wurden bei der Mitteilung nicht berücksichtigt.

221(5), 267(3), 316(1), 349(2), 379(1), 420(0), 463(1), 486(0), 523(2), 553(3), 581(1), 724(2), 761(3), 803(3), 854(3), 885(1), 909(1), 962(3), 991(4), 1043(1), 1130(0), 1145(1), 1176(1), 1223(1), 1245(6), 1269(3), 1326(3), 1437(7), 1467(4), 1648(6), 2817(1), 2857(3), 2927(9)sb, 3014(3).

Für die Aufnahmen und Auswertung der Spektren möchte ich meinen Mitarbeitern Auge, Baeumling, Becher, Bues, Feldmann, Hompesch, Müller, Otting, Pajenkamp, Rodewald, Schäfer und Tschentscher meinen Dank aussprechen.

Abgeschlossen am 25. Februar 1950.

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. H. Wieland, Starnberg Obb.; für den Anzeigenteil: Anton Burger, Weinheim/Bergstr. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. — Druck: A. Bagel, Graph. Großbetrieb, Düsseldorf.

Otto Diels

Einführung in die organische Chemie

14. veränderte Auflage

Lizenzausgabe für die westlichen Besatzungszonen
und die Westsektoren Berlins

1949 · gr. 8° · 326 Seiten mit 33 Abbildungen im Text

Ganzleinen DM 18.—

Nach wie vor wird das bekannte Lehrbuch von den Studierenden der Chemie, Medizin, Biologie und der anderen naturwissenschaftlichen Fächer als „Standardwerk" angesehen, das in großen Zügen in das Wesen der organischen Chemie einführt. Bei aller Kürze und der dem Verständnis möglichst entgegenkommenden Darstellung ist die streng wissenschaftliche Basis immer innegehalten.

In allen Besprechungen der 13 bisher erschienenen Auflagen wurde stets als besonderer Vorzug hervorgehoben, daß sich diese „Einführung" durch größte Klarheit und Übersichtlichkeit auszeichnet und damit für jeden unentbehrlich ist, der in das Wesen der Kohlenstoffchemie einzudringen wünscht.

Ohne Vermehrung des Umfanges sind in der neuen veränderten Auflage auch die ganz modernen Forschungsergebnisse berücksichtigt.

VERLAG CHEMIE, GMBH., WEINHEIM/BERGSTRASSE

Aus unserem Antiquariat

BEILSTEIN, FR. K., Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl.

Hauptwerk:		DM
Bd. 1	: Leitsätze für systematische Anordnung. Acyclische Kohlenwasserstoffe, Oxy- und Oxo-Verbindungen. 1918. Olwd.	150.—
Bd. 2	: Acyclische Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren. 1920. Olwd.	140.—
Bd. 3	: Acyclische Oxy-Carbonsäuren und Oxo-Carbonsäuren. 1921. Olwd.	140.—
Bd. 4	: Acyclische Sulfinsäuren und Sulfonsäuren. Acyclische Amine, Hydroxylamine, Hydrazine und weitere Verbindungen mit Stickstoff-Funktionen. Acyclische C-Phosphor-, C-Arsen-, C-Antimon-, C-Wismut-, C Silicium-Verbindungen und metallorganische Verbindungen. 1922. Olwd.	100.—
Bd. 5	: Cyclische Kohlenwasserstoffe. 1922. Olwd.	120.—
Bd. 6	: Isocyclische Oxy-Verbindungen. 1923. Olwd.	190.—
Bd. 7	: Isocyclische Monooxo-Verbindungen und Polyoxo-Verbindungen. 1925. Olwd.	145.—
Bd. 8	: Isocyclische Oxy-Oxo-Verbindungen. 1925. Olwd.	100.—
Bd. 19	: Heterocyclische Reihe. Verbindungen mit 2 und mehr cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen. 1934. Olwd.-Name auf Titelblatt herausgeschnitten.	100.—
Bd. 26	: Heterocyclische Reihe. Verbindungen mit 3 und mehr cyclisch gebundenen Stickstoffatomen. 1937. Olwd.-Name auf Titelblatt herausgeschnitten.	130.—
Bd. 29	: General-Formelregister für die Bände 1—27 des Hauptwerks und ersten Ergänzungswerks. Tl. 1. 1939. Olwd.	220.—
1. Ergänzungswerk:		
Bd. 11/12:	Als Ergänzung des elften und zwölften Bandes des Hauptwerkes. 1933. Olwd.	120.—
Bd. 13/14:	Als Ergänzung des dreizehnten und vierzehnten Bandes des Hauptwerkes. 1933. Olwd.	170.—
Bd. 15/16:	Als Ergänzung des fünfzehnten und sechzehnten Bandes des Hauptwerkes. 1934. Olwd.	130.—
Bd. 20/22:	Als Ergänzung des zwanzigsten bis zweiundzwanzigsten Bandes des Hauptwerkes. Brln. 1935. Oldw.	190.—
Bd. 26/27:	Als Ergänzung des sechsundzwanzigsten und siebenundzwanzigsten Bandes des Hauptwerkes. 1938.	180.—

Zwischenverkauf vorbehalten

VERLAG CHEMIE, GMBH., WEINHEIM / BERGSTRASSE
Abtlg. Antiquariat

ARCHIV DER PHARMAZIE

UND BERICHTE
DER DEUTSCHEN PHARMAZEUTISCHEN GESELLSCHAFT

Herausgegeben von der

Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, Hamburg und der Arbeitsgemeinschaft der Apothekerkammern des Vereinigten Wirtschaftsgebietes, Frankfurt/M.

Schriftleitung:

Prof. Dr. FRIEDRICH von BRUCHHAUSEN, Braunschweig,

unter Mitwirkung von

Prof. Dr. ROBERT JARETZKY, Braunschweig,
Prof. Dr. HANS KAISER, Stuttgart

283. Band des Archivs der Pharmazie
55. Band der Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft

Heft 1

Inhaltsübersicht:

Carl Mannich zum Gedächtnis.

Eugen Bamann, Elfriede Nowotny und *Emil Heumüller*, Über auffallende Unterschiede der Stabilität verschiedener Salze der Glycerinphosphorsäure.

Walther Awe und *Helmut Häussermann*, Wertbestimmung von saponinhaltigen Pflanzenauszügen durch Messungen der Oberflächenspannungen im Vergleich mit der Ermittlung des Index haemolyticus initialis (Mit 9 Figuren im Text).

F. Neuwald und *G. Zöllner*, Der Einfluß von Digitalissaponinen auf die Toxizität von herzwirksamen Glykosiden in Tierversuchen unter Berücksichtigung der in Digitalisdrogen vorhandenen Mengenverhältnisse.

C. H. Brieskorn, Ein Beitrag zur bakteriziden Wirksamkeit des Salbeiöls. 6. Mitteilung über die Inhaltsstoffe von Salvia officinalis L.

Hans-Werner Bersch, Der Hofmann-Abbau bei *cis-trans*-Isomeren und seine Bedeutung zur Konfigurationsermittlung.

F. v. Bruchhausen, Ist Repandin Begleiter des Oxyacanthins in der Berberitze?

Übersichtsreferate

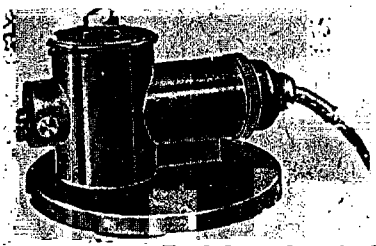
H. Karbe, Die Mannich-Kondensation.

*

Erscheint vierteljährlich. Jahresbezugspreis DM 24.— zuzüglich Porto. Einzelheft DM 6.40

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

Lichtelektrisches Becherglas-Kolorimeter



Neue Zusatzgeräte für automatische Titration, für Fluoreszenz- und Trübungsmessungen

Verlangen Sie unsere neue Sammelliste

DR. B. LANGE

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

Berlin-Zehlendorf, Hermannstraße 14-18. Telefon 84 81 22

CHEMIKALIEN

für Pharmazie und Technik

REAGENZIEN

in höchster Reinheit

FIXANAL-SUBSTANZEN

für die Maßanalyse

RIEDEL-DE HAËN A.-G. SEELZE BEI HANNOVER

Soeben erschienen:

ANTIQUARIATS-KATALOG CHEMIE

Neue Folge. Nr. 2. Mit 780 Nummern

Wir bitten, den Katalog zu verlangen. Die Zusendung erfolgt kostenlos.
Angebote von ganzen Bibliotheken,
Zeitschriften und einzelnen Büchern über Chemie
und ihre Grenzgebiete stets erwünscht.

VERLAG CHEMIE, GMBH., WEINHEIM/BERGSTR.

Alle den Anzeigenteil betreffenden Anfragen und Zuschriften sind ausschließlich zu richten an:
Verlag Chemie, GmbH., Anzeigenverwaltung, Weinheim/Bergstr.